Beiträge

zur

Chemie des Berylliums.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät, Sektion II,
der Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 21. Januar 1913 von

BRUNO MÜLLER
aus Kyritz.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

MÜNCHEN 1913.
Druck von Franz X. Seitz, Buttermelcherstrasse 16.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548308_0128

Meinem lieben Vater
gewidmet!

Die folgende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München ausgeführt.

Die Anregung zur Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozent Dr. Benno Bleyer, der mir auch bei der Ausführung in liebenswürdiger Weise mit seinem Rat zur Seite stand.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Kaiserl. Geh. Reg.-Rat und Kgl. Obermedizinalrat Professor Dr. med. et phil. Theodor Paul und Herrn Privatdozent Dr. phil. Benno Bleyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Das Beryllium ist ein in der Natur ziemlich verbreitetes, aber immer nur in kleinen Mengen auftretendes Element. Die Beryllerde, das Oxyd des Berylliums, wurde im Jahre 1797 von Vauquelin im Beryll und Smaragd entdeckt; etwa 30 Jahre später gelang es Wöhler, das Element zu isolieren. Der süsse Geschmack des Berylliumions veranlasste Vauquelin das Element Glycinium bezw. Glucinium zu nennen. In neuerer Zeit wird in der Literatur aber stets von Beryllium gesprochen, nur im romanischen Sprachgebrauch ist die alte Bezeichnung jetzt noch üblich.

Einen Streitpunkt bis in die neuere Zeit bildete die Wertigkeit des Berylliums. Die Analogie zwischen Beryllium und Aluminium ist so weitgehend, dass man lange Zeit das Beryllium als dreiwertiges Element ansah. Es lassen sich eine ganze Reihe von Aehnlichkeiten zwischen den beiden Elementen anführen. Die Oxyde beider sind schwer schmelzbar und lassen sich durch Magnesium, nicht aber durch Kohlenstoff zu Metall reduzieren. Auch im metallischen Zustande verhalten sich beide sehr ähnlich. Durch verdünnte Salz- und Schwefelsäure werden sie leicht in Lösung gebracht, während Salpetersäure, selbst konzentrierte, nur sehr wenig darauf einwirkt. Beide lösen sich in Aetzalkalilösung unter Wasserstoffentwicklung auf. Diesem Verhalten gemäss wirken die Oxyde beider Metalle zugleich als schwache Basen und als schwache Säuren. Beryllium und Aluminium sind somit befähigt, nicht nur positiv geladene Kationen zu liefern, sondern auch als Komponenten komplexer Anionen aufzutreten. In allen Fällen sind die Salze merklich hydrolytisch gespalten. Nahe verwandt sind auch die Karbide beider Metalle. Dieselben geben mit Wasser beide Methan.

Der Grund der weitgehenden Analogie zwischen Aluminium und Beryllium ist in der relativ gleichen Elektroaffinität zu suchen. In den Horizontalreihen des periodischen Systems nimmt die Elektroaffinität rapid ab, so dass das Beryllium als Anfangsglied der zweiten Vertikal-

reihe erheblich weniger elektropositiv ist als sein Nachbar Lithium in der ersten Gruppe, hingegen wieder elektropositiver ist als sein Nachbar Bor in der dritten Gruppe. Eine weitere Gesetzmässigkeit bedingt innerhalb jeder Vertikalreihe, und zwar hauptsächlich in den ersten Gliedern, eine Zunahme der Elektropositivität mit steigendem Atomgewicht, so dass die Differenz in dem Wert der Elektroaffinität beim Uebergang von der zweiten zur dritten Vertikalreihe durch die tiefere Stellung des Aluminiums gegenüber dem Beryllium aller Voraussetzung nach wieder ausgeglichen wird und so das Aluminium dem Beryllium sehr ähnlich in bezug auf Elektroaffinität anzusprechen ist.

In neuerer Zeit jedoch wurde gezeigt, dass verschiedene Verbindungen viel einfachere Formeln erhalten, wenn man das Beryllium als zweiwertig annimmt. Zu diesem Schluss gelangte Awdejew aus der Analyse des Kaliumberylliumsulfates und des Kaliumberylliumfluorides[1]). Die Aehnlichkeit mit dem Aluminium und die zuerst angenommene Dreiwertigkeit des Berylliums hätte eine den Alaunen ähnliche Verbindung erwarten lassen. Auch die Untersuchungen Scheffers über Berylliumphosphate sprechen für die Zweiwertigkeit[2]). Peterson und Nilson bewiesen dann später durch die Bestimmung der Dampfdichte des Berylliumchlorids und -bromids die Zweiwertigkeit und die nahe Uebereinstimmung zwischen den gefundenen Zahlen, und den für $BeCl_2$ berechneten lässt wohl keinen Zweifel über die Wertigkeit bestehen. Auch bei der Bestimmung der Dampfdichte des $BeBr_2$ wurden annähernd theoretische Werte gefunden[3]).

Für die Zweiwertigkeit sprechen auch die Verbindungen, die Beryllium mit Oxalsäure bildet. Es kommen hier die Arbeiten von Rosenheim und Woge[4]) in Betracht. Die Oxalate des Berylliums sind nämlich ganz anderer Art als diejenigen, welche die Oxalsäure mit den Sesquioxyden bildet. Bei Aluminium, Chrom und Eisen sind Salze der allgemeinen Formel $M \equiv (COO \cdot COOR)_3$ dargestellt worden, wobei R ein Alkalimetall bezeichnet. Diese Salze sind ihren chemischen Reaktionen nach komplexe Verbindungen, eine Auffassung, die durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und der Ueberführungszahl bewiesen ist. Das Beryllium dagegen bildet Oxalsäureverbindungen, welche sowohl nach ihren Reaktionen, wie ihren physikalischen Eigenschaften insgesamt Doppelsalze und von den Komplexsalzen der drei-

[1]) Pogg. Annal. 56, 118, 1842.
[2]) Liebig. Annal. 109, 144, 1889.
[3]) Berl. Berichte 17, 987, 1884.
[4]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 310, 1897.

wertigen Elemente fundamental verschieden sind. Auch die Dampfdichtebestimmung des Berylliumacetylacetonats, die Combes im Quecksilberdampf vornahm, bewies die Zweiwertigkeit des Berylliums.

Durch diese Untersuchungen dürfte die Zweiwertigkeit des Berylliums endgültig bewiesen sein, wenn auch in neuester Zeit wieder verschiedene Autoren dafür eintreten, das Berylliumion als dreiwertig, unter Umständen sogar als vierwertig anzunehmen. Z. B. glaubt Tanatar[1]) aus der Dampfdichtebestimmung organischer Verbindungen und aus der Atomwärme auf die Vierwertigkeit des Berylliums schliessen zu können. Pollok[2]) war der Meinung, die eigenartigen Reaktionen des Berylliums mit der Annahme erklären zu können, dass das Beryllium mit einem »Begleiter« mit höherem Atomgewicht vergesellschaftet sei, dessen Eigenschaften dem Beryllium ähnlich wären und den er auf umständlichem Weg aus Berylliumverbindungen isoliert habe. Parsons[3]) widerlegte jedoch Polloks Anschauungen, indem er nachwies, dass der »Begleiter« des Berylliums aus Verunreinigungen von Eisen- und Zinksalzen herrührte.

In seinen Eigenschaften am nächsten steht das Beryllium dem Magnesium in der ersten Untergruppe und dem Zink in der zweiten Untergruppe der zweiten Reihe. Die Isomorphie der entsprechenden Beryllium- und Magnesiumsalze ist zwar unvollkommen und zuweilen zeigen sie sogar in der Kristallform bedeutende Unterschiede. Dieselben Verhältnisse kommen aber zwischen den Salzen von Lithium und Natrium sowie von Bor und Aluminium vor. Bei der Betrachtung der ersten Untergruppe der zweiten Reihe Ba, Sr, Ca, Mg, Be erkennt man in bezug auf manche Eigenschaften eine stetige Abstufung, die mit der abnehmenden Elektroaffinität Hand in Hand geht. So fällt die Stärke der Basen mit abnehmendem Atomgewicht, bis schliesslich beim Beryllium das Hydroxyd amphoter geworden ist. Dementsprechend steigt die Neigung zur Bildung basischer Verbindungen. Vom Baryum zum Beryllium steigt die Löslichkeit der Sulfate, während die Löslichkeit der Hydroxyde stetig abnimmt.

Von den Elementen der zweiten Untergruppe ist das Beryllium, wie schon oben erwähnt wurde, dem Zink am meisten verwandt; speziell zeigt sich dieses im Verhalten der Metalle und Hydroxyde gegen Alkalilösungen in der Bildung komplexer Anionen. Vom Beryllium zum

---

[1]) Journ. d. russ. phys. Ges. 36, 82.

[2]) Journ. chem. soc. 85, 1630.

[3]) Chem. News. 91, 92. — Journ. of Amer. chem. soc. 27, 233.

Zink übergehend nimmt diese Fähigkeit zur Komplexbildung deutlich zu, da die Elektroaffinität abnimmt.

Das Beryllium stellt wohl das am wenigsten bekannte und am mangelhaftesten studierte Glied in der Reihe der typischen Elemente dar. Die Ursache dafür ist wohl darin zu suchen, dass die Angaben der verschiedenen Autoren in bezug auf die Eigenschaften des Metalls sehr wenig übereinstimmend sind und die Tatsache, dass es mit grosser Schwierigkeit verbunden ist, das Metall wirklich rein zu erhalten. Das Beryllium kommt in der Natur stets in Verbindung mit Aluminium vor und es ist sehr kompliziert, beide voneinander zu trennen.

Eine weitere Schwierigkeit bildet das verschiedene Verhalten des Berylliumhydroxyds. Verarbeitet man nämlich frisch gefälltes und altes Berylliumhydroxyd, so beobachtet man eine durchaus verschiedene Reaktionsfähigkeit, so dass man glauben könnte, nicht die gleiche Substanz in Händen zu haben. Diese verschiedene Reaktionsfähigkeit beruht wahrscheinlich darauf, dass das Berylliumhydroxyd beim Altern bedeutend an Oberflächenenergie verliert. Es ähnelt das gallertige Berylliumhydroxyd in vieler Beziehung den Hydroxyden des Eisens, Chroms und Aluminiums, während das trockene, körnige Präparat dem Magnesiumoxyd nahe kommt.

Eine für die Bearbeitung des Berylliums unangenehme Eigenschaft ist auch die, dass es fast keine kristallisierten Salze bildet und ferner, dass seine normalen, wasserlöslichen Salze imstande sind, unter Komplexbildung eine beträchtliche Menge $Be(OH)_2$ zu lösen.

Nicht leicht ist auch die gewichtsanalytische Bestimmung des Berylliums. Die Analyse wird so durchgeführt, dass man das Berylliumion mit Ammoniakflüssigkeit als Berylliumhydroxyd ausfällt und als Berylliumoxyd zur Wägung bringt. Hierbei treten nun wieder mancherlei Schwierigkeiten zutage. Das Berylliumhydroxyd resultiert teilweise auch als Hydrosol, bzw. das entstehende Hydrogel vermag teilweise in Hydrosol überzugehen. Dadurch entstehen Verluste bei der Durchführung der gewichtsanalytischen Bestimmung. Durch Zugabe von Ammonsalzen bei der Fällung und durch Auswaschen des gefällten Berylliumhydroxydes mit elektrolythaltigem, heissem Wasser vermag man das Beryllium quantitativ als Berylliumhydroxyd zur Abscheidung zu bringen. Das kleine Molekulargewicht des Wägekörpers Berylliumoxyd und dessen verhältnismässig grosser Gehalt an Beryllium bedingt in letzter Linie eine grosse Fehlermöglichkeit.

Alle diese Umstände brachten es wohl mit sich, dass die Verbindungen des Berylliums nicht die Bearbeitung erfahren haben, wie

man bei einem so lange bekannten Element hätte erwarten sollen. Immerhin hat sich doch eine ganze Anzahl von Chemikern mit dem Studium der Berylliumverbindungen befasst, so z. B. in älterer Zeit Vauquelin, Berzelius, Wöhler, von Schaffgotsch, Awdejew, Weeren, Debray, Scheffer und Rössler. Die Arbeiten Vauquelins[1]) betrafen besonders die Darstellung der Beryllerde; Berzelius, Schaffgotsch[2]) und Weeren[3]) verbesserten die Methode und bemühten sich besonders um die Reindarstellung der Beryllerde, d. h. um ihre Trennung von der Tonerde.

Die erste Reindarstellung des Elementes gelang, wie schon oben erwähnt wurde, Wöhler.[4]) Weitere Arbeiten von Berzelius,[5]) Awdejew,[6]) Debray[7]) und Weeren[8]) beschäftigten sich dann besonders mit der Atomgewichtsbestimmung des Berylliums. Für die Feststellung der Zweiwertigkeit des Metalls kommen ausser den Abhandlungen Awdejews[9]) über Kaliumberylliumsulfat noch die Arbeiten von Scheffer[10]) und Rössler[11]) über Berylliumphosphate in Betracht. Die Untersuchungen dieser Autoren mussten notwendigerweise als unsicher gelten, da das Beryllium zu der Zeit noch als dreiwertig angesehen wurde und eine genaue Trennung des Berylliums vom Aluminium nicht bekannt war. In neuerer Zeit hat sich eingehend und in exakter Weise Atterberg[12]) mit der Herstellung und dem Studium zahlreicher Berylliumverbindungen beschäftigt. Weitere Autoren der neueren Zeit sind Nilson und Petterson, Combes, Rosenheim und Woge, Lebeau, Renz, Krüss und Moraht, Hantzsch und van Bemmelen. Nilson und Petterson[13]) stellten die Wertigkeit des Berylliums in einwandfreier Weise durch die Dampfdichtebestimmung des $BeCl_2$ fest, die Combes[14]) durch die Dampfdichtebestimmung des Berylliumacetylacetonates im

[1]) Annal. de chimie [1] 26, 155, 1798.
[2]) Pogg. Annal. 92, 98, 1854.
[3]) Pogg. Annal. 92, 101, 1854.
[4]) Pogg. Annal. 13, 577, 1828.
[5]) Pogg. Annal. 8, 187, 1826.
[6]) Pogg. Annal. 56, 106, 1842.
[7]) Annal. chim. phys. [3] 44, 37, 1855.
[8]) Pogg. Annal. 92, 124, 1854.
[9]) Pogg. Annal. 56, 117, 1842.
[10]) Liebig. Annal. 109, 144, 1859.
[11]) Zeitschr. analyt. Chem. 17, 148, 1878.
[12]) Sv. Vetensk. Akad. Handl. 12, Nr. 5, 1873.
[13]) Berl. Berichte 17, 987, 1884.
[14]) Compt Rend. 119, 1222, 1894.

Quecksilberdampf und Rosenheim und Woge[1]) durch ihre Arbeiten über Berylliumoxalate bestätigten. Die beiden soeben genannten Autoren[1]) fanden auch nach der Siedepunktsmethode für die Molekularformel des in Pyridin gelösten Berylliumchlorides Werte, die mit $BeCl_2$ in Einklang stehen.

Renz[2]) fand dann eine neue Trennung von Berylliumhydroxyd und Aluminiumhydroxyd durch ihr verschiedenes Verhalten zu Aethylamin. Von Wichtigkeit sind in der neuesten Zeit die Arbeiten von Krüss und Moraht[3]) über Beryllate, von Hantzsch[4]) über Leitfähigkeit der Beryllate und die grundlegenden Untersuchungen über Hydrate des Berylliumoxyds von van Bemmelen.[5]) Aehnliche Zwecke befolgten die Arbeiten von Haber und van Oordt[6]) und von Rubenbauer. Die empfehlenswerteste Trennung des Berylliums vom Aluminium hat Parsons und Barnes angegeben.[7]) Ausserdem wäre noch zu erwähnen die Arbeit von Steinmetz[8]) über Berylliumacetat und ähnliche Verbindungen.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, die Bildungsbedingungen und die Zusammensetzung der Berylliumarseniate und -phosphate und der entsprechenden Berylliumalkalidoppelsalze zu studieren und, soweit aus früherer Zeit Angaben darüber existieren, dieselben nachzuprüfen.

Eine grosse Reihe von Arseniaten und Alkalidoppelarseniaten sowie einige neue Verbindungen des Berylliumhydroxyds mit den verschiedenen Phosphorsäuren, die in der Literatur noch nicht beschrieben sind, wurden dargestellt und näher untersucht.

Bei der Untersuchung der sogenannten Arsenite des Berylliums gelangte man stets zu amorphen Verbindungen, deren Formulierung sich nicht ermöglichen liess. Es lag die Vermutung nahe, dass die Reaktion zwischen Berylliumhydroxyd und arseniger Säure nicht nach den Gesetzen der chemischen Statik verläuft, sondern dass sich bei der Wechselwirkung zwischen den beiden kompliziertere Erscheinungen, die man gewöhnlich als Adsorption bezeichnet, geltend machen. Diese Annahme wurde noch mehr gestützt, durch die Untersuchung von W.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 310, 1897.
[2]) Berl. Berichte 36, 2751, 1903.
[3]) Liebig. Annal. 260, 161, 1890.
[4]) Zeitschr. anorgan. Chem. 30, 303, 1902.
[5]) Journ. für prakt. Chem. [2] 26, 1882, 227, neue Folge.
[6]) Zeitschr. anorgan. Chem. 38, 377 und 40, 465, 1904.
[7]) Journ. Americ. chem. soc. 28, S. 1589.
[8]) Zeitschr. anorgan. Chem. 54, 217, 1907.

Biltz: Ueber die Einwirkung von arseniger Säure auf frisch gefälltes Eisenhydroxyd[1]) und durch die neueren Versuche von Lockemann und Paucke:[2]) Ueber die Adsorption von Arsen durch Aluminium- und Eisenhydroxyd, die ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen Eisenhydroxydgel und arseniger Säure in wässeriger Lösung feststellen konnten. Die Untersuchungen, die ich anstellte, um eine eventuelle Adsorption von arseniger Säure durch Berylliumhydroxyd festzustellen, führten nach mannigfachen Versuchen zu einem Ergebnis, das in einwandfreier Weise die Wechselwirkung zwischen arseniger Säure und Berylliumhydroxyd als Adsorptionserscheinung erklärte.

---

[1]) Berichte 37, III, 1904, S. 3138.

[2]) Zeitschr. für Chem. und Industr. der Colloide, Bd. VIII, 1911, S. 273.

I. Ueber Berylliumarseniate.

Ueber Berylliumarseniate existieren bis jetzt nur einige spärliche Angaben von Berzelius,[1]) der ein in Wasser unlösliches Diberylliumarseniat erwähnt, das sich in Arsensäurelösung zu einem sauren Salze löst. Ferner wird von Atterberg[2]) ein Di- und ein Triberylliumarseniat erwähnt.

Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit den Verbindungen des Berylliumhydroxyds mit der Arsensäure.

Das Beryllium zeigt in seinem chemischen Verhalten einerseits mit dem Aluminium grosse Uebereinstimmung, mit dem es die sehr erhebliche Hydrolyse seiner Verbindungen gemeinsam hat, anderseits kommt es in mancher Beziehung dem Magnesium nahe. Die Aluminiumarseniate sind aus wässeriger Lösung nur in stark basischer Form zu erhalten, während die Magnesiumarseniate auch in wässeriger Lösung als gut kristallisierende Salze entstehen, die erst nach längerer Berührung mit Wasser hydrolysiert werden; ferner liefert das Magnesium in wässeriger Lösung ziemlich beständige Alkalimagnesiumarseniate, von denen das Ammoniumdoppelsalz gegen Wasser am beständigsten ist. Gemäss der chemischen Natur des Berylliums konnte man von ihm Verbindungen erwarten, die zwar stark hydrolysiert werden, in denen aber doch noch $BeO : As_2O_5$ in einem bestimmten Verhältnis steht. Diese Erwartungen konnten bestätigt werden, indem das Be''-Ion mit AsO_4'''-Ion unter Bildung von Arseniaten reagiert, und zwar in der Weise, dass Triberylliumarseniat entsteht, wenn man Diberylliumarseniat erwarten sollte und statt des erwarteten Triberylliumarseniats ein basisches Triberylliumarseniat sich bildet, indem auf 1 Molekül normales Salz 1 Molekül BeO trifft. Das Monoberylliumarseniat wurde erhalten aus berechneten Mengen Hydroxyd und Arsensäure durch Auflösen des Hydroxyds in konzentrierter Arsensäurelösung und Abdunsten dieser Lösung über konzentrierter Schwefelsäure. Das Diberylliumarseniat wurde durch Erhitzen von Berylliumhydroxyd mit berechneten Mengen Arsensäure, die in möglichst wenig Wasser gelöst wurde, im Bombenrohr bei ca. 220° erhalten. Es konnten ferner Alkaliberylliumarseniate hergestellt werden, von denen das Ammoniumdoppelsalz gegen Wasser am beständigsten zu sein scheint,

[1]) Gmelin-Kraut, 7. Aufl., Bd. III, 2, S. 583.

[2]) Öfversigt af kongl. Vetens. Akad. Förhandl. 1875 S. 33 (7). — Bull. soc. chim. [2] 24, 1875, 358.

da es aus der wässerigen Lösung der Komponenten als normales Salz ausfiel, während das Kalium- und Natriumberylliumarseniat nur als basische Salze erhalten werden konnten, in denen auf 1 Molekül normales Alkaliberylliumarseniat ein halbes Molekül BeO trifft. Werden diese Doppelsalze nicht sofort nach dem Ausfällen von der Mutterlauge getrennt, sondern lässt man sie mit dieser längere Zeit in Berührung, so geht die Hydrolyse weiter, indem sich der Alkali- und Arsensäuregehalt vermindert und der Gehalt an BeO und Wasser ansteigt. Es entstehen auch in diesen Fällen noch wohl definierbare Salzgemische, die sich längere Zeit unter Wasser konstant halten und bei Einhaltung der gegebenen Verhältnisse immer erhältlich sind.

Das Monoberylliumarseniat kristallisiert in farblosen, blätterigen Kristallen; die anderen Verbindungen stellen weisse, amorphe Körper dar, die in kristallisierter Form nicht zu erhalten waren. Die besten Aussichten, die nichtkristallinischen Kalium- und Natriumberylliumarseniate kristallinisch zu erhalten, bietet das Verfahren, die Komponenten zusammenzuschmelzen. Dahingehende Versuche zeigten jedoch bis jetzt kein befriedigendes Ergebnis.

Zur Darstellung der einzelnen Verbindungen ist noch zu bemerken, dass die berechneten Mengen der Komponenten in ziemlich konzentrierten Lösungen aufeinander einwirkten; die entstandenen Niederschläge wurden abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet. Um die Einwirkung des Wassers auf die einzelnen Körper zu studieren, wurden diese längere Zeit unter Wasser stehen gelassen oder man trennte den nach der gegenseitigen Einwirkung der Komponenten entstandenen Niederschlag erst nach längerer Zeit von der Mutterlauge.

Die Analysen wurden nach folgender Methode ausgeführt: die Substanz wurde in konzentrierter, eiskalter Salzsäure gelöst. In diese Lösung wurde unter Druck und Eiskühlung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, nach zweistündigem Stehenlassen das As_2S_5 durch einen bei 105° getrockneten Goochtiegel filtriert, mit Wasser vollständig und dann mehrmals mit heissem Alkohol ausgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde das Beryllium durch Ammoniak ausgefällt, vollständig ausgewaschen, geglüht und als BeO gewogen. In dem verbliebenen Filtrat wurde nach Abrauchen der Ammoniumsalze das Kalium bzw. Natrium nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt. Bei den Ammoniumberylliumarseniaten wurde der Ammoniumgehalt durch Destillation als Ammoniak ermittelt.

1. Monoberylliumarseniat $BeH_4(AsO_4)_2$.

Zur Darstellung wurden 23,0 g Arsensäureanhydrid in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und in diese Lösung 4,31 g reines $Be(OH)_2$ eingetragen. Die klare Flüssigkeit hinterliess nach dem Eindunsten über Schwefelsäure farblose, sehr hygroskopische Kristallblätter, die auf Ton getrocknet wurden.

Zur Analyse wurden 0,3135 g Substanz angewandt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0282 g Be = 8,99 %
0,3321 g As_2S_5 = 0,2461 g As_2O_5 = 78,51 %

1 BeO, 1 As_2O_5, 2 H_2O = $BeH_4(AsO_4)_2$.

		Berechnet:	Gefunden:	
1 BeO	25,10	8,62 %	8,99 %	
1 As_2O_5	229,92	79,00 %	78,51 %	
2 H_2O	36,03	12,38 %	12,50 %	(Differenz)
	291,05	100,00 %	100,00 %	

2. Versuche zur Darstellung von Diberylliumarseniat $BeHAsO_4$.

Mehrere und auf verschiedene Art und Weise modifizierte Versuche, zu dem Diberylliumarseniat zu gelangen, führten zu keinem einwandfreien Ergebnis. Das beste Resultat wurde noch erhalten durch Erhitzen von $Be(OH)_2$ mit As_2O_5 im zugeschmolzenen Rohr bei zirka 220°. Es wurden 11,50 Arsensäureanhydrid in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und diese Lösung mit 4,31 reinem $Be(OH)_2$ mehrere Stunden im Rohr erhitzt. Der sich ergebende amorphe Rückstand wurde gewaschen und getrocknet.

Zur Analyse wurden 0,2938 g Substanz angewandt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0539 g BeO = 18,31 %
0,3010 g A_2sS_5 = 0,2231 g As_2O_5 = 75,93 %

$BeHAsO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:	
2 BeO	50,20	16,83 %	18,31 %	
1 As_2O_5	229,92	72,12 %	75,93 %	
1 H_2O	18,01	6,05 %	5,76 %	(Differenz)
	298,13	100,00 %	100,00 %	

3. Triberylliumarseniat, $Be_3As_2O_8$, 15 H_2O.

Wenn man nach dem Formelbild:

$$BeSO_4 + Na_2HAsO_4 = BeHAsO_4 + Na_2SO_4$$

Diberylliumarseniat herstellen will, macht sich Hydrolyse geltend, wodurch bei der Wechselwirkung nach obigem Formelbild Triberylliumarseniat gefällt wird.

Eine Lösung von 40,2 Na_2HAsO_4, 12 H_2O wurde mit Essigsäure bis zur amphoteren Reaktion versetzt und diese Lösung mit einer solchen von 17,72 $BeSO_4$, 4 H_2O gefällt. Es schied sich ein lockeres, weisses Pulver aus, das nach einiger Zeit abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Zur Analyse wurden 0,3824 g Substanz angewandt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0511 g BeO = 13,35 %
0,2072 g As_2S_5 = 0,1535 g As_2O_5 = 40,15 %

$3BeO,\ As_2O_5,\ 15H_2O = Be_3As_2O_8,\ 15H_2O.$

	Berechnet:		Gefunden:	
$3BeO$	75,30	13,13%	13,35%	
$1As_2O_5$	229,92	40,09%	40,15%	
$15H_2O$	270,24	46,78%	46,50%	(Differenz)
	575,46	100,00%	100,00%	

Bleibt das Triberylliumarseniat längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so geht die Hydrolyse unter Bildung basischer Salze weiter.

4. Basisches Triberylliumarseniat, $Be_3As_2O_8,\ BeO,\ 8H_2O$.

Nach dem Formelbild:

$$2Na_3AsO_4 + 3BeSO_4 = Be_3As_2O_8 + 3Na_2SO_4$$

sollte aus der Wechselwirkung zwischen Trinatriumarseniat und Berylliumsulfat ein Triberylliumarseniat erwartet werden. Es entsteht jedoch infolge Hydrolyse ein basisches Arseniat, indem auf 1 Molekül normales Salz 1 Molekül BeO trifft.

Es wurden 22,8 $NaHAsO_4$, 12 H_2O und 4,76 reines $NaHCO_3$ in 800 ccm Wasser zu Na_3AsO_4 gelöst und zu dieser Lösung eine solche von 14,38 $BeSO_4$, 4 H_2O in ein Liter Wasser hinzugefügt. Der lockere weisse Niederschlag wurde nach einiger Zeit abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Zur Analyse wurden 0,4390 g Substanz angewandt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0912 g BeO = 20,78%

0,2854 g As_2S_5 = 0,2116 g As_2O_5 = 48,20%

$4BeO,\ As_2O_5,\ 8H_2O = Be_3As_2O_8,\ BeO,\ 8H_2O.$

	Berechnet:		Gefunden:	
$4BeO$	100,40	21,16%	20,78%	
$1As_2O_5$	229,92	48,46%	48,20%	
$8H_2O$	143 13	30,38%	31,02%	(Differenz)
	474,45	100,00%	100,00%	

5. Kaliumberylliumarseniat.

$(K_2O,\ 2BeO,\ As_2O_5),\ BeO,\ 10H_2O = KBeAsO_4,\ \frac{1}{2}BeO,\ 5H_2O.$

Fügt man zu einer Lösung von einem Mol K_3AsO_4 eine solche von einem Mol $BeSO_4$, 4 H_2O, so entsteht ein lockerer, weisser Niederschlag, der im Gegensatz zu den von Natriumarseniaten in Berylliumsulfatlösungen erzeugten Niederschlägen Alkali enthält.

9,00 wasserfreies KH_2AsO_4 und 5,6 KOH wurden in 100 ccm Wasser zu K_3AsO_4 gelöst und zu dieser Lösung eine solche von 8,90 $BeSO_4$, 4 H_2O gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde sogleich abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet.

Zur Analyse wurden 0,5373 g Substanz angewandt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0713 g BeO = 13,27 %
0,2853 g As_2S_5 = 0,2115 g As_2O_5 = 39,30 %
0,1574 g K_2SO_4 = 0,0850 g K_2O = 15,82 %

$(K_2O, 2\,BeO, As_2O_5), BeO, 10\,H_2O = KBeAsO_4, \frac{1}{2}BeO, 5\,H_2O$

		Berechnet:	Gefunden:	
1 K_2O	94,20	16,24 %	15,82 %	
3 BeO	75,30	12,99 %	13,27 %	
1 As_2O_5	229,92	39,68 %	39,35 %	
10 H_2O	180,16	31,09 %	31,56 %	(Differenz)
	579,58	100,00 %	100,00 %	

Es bildet sich also nach obigem Verfahren ein basisches Kaliumberylliumarseniat analog den Verhältnissen beim Triberylliumarseniat und basischen Triberylliumarseniat. Das Salz ist unter Wasser wenig beständig. Wie schon aus dem Analysenergebnisse hervorgeht (zu geringer Kaligehalt und zu hoher Gehalt an BeO und Wasser), wird es leicht hydrolysiert, wobei als endgültige Produkte K_3AsO_4 und ein stark basisches Triberylliumarseniat anzunehmen sind. Bei dieser Hydrolyse scheinen sich Gleichgewichte einzustellen; es wurde nämlich ein hochmolekulares Salzgemisch beobachtet, das sich stets bildete, wenn man das gefällte Kaliumberylliumarseniat 14 Tage mit der Mutterlauge in Berührung liess. Dieses Salzgemisch war ziemlich beständig und zeigte bei der Analyse die Anwesenheit von einem Molekül basischen Triberylliumarseniats $Be_8As_2O_8 \cdot BeO$ auf je zwei Moleküle des ursprünglich vorhandenen basischen Kaliumberylliumarseniats.

Zur Analyse wurden 0,2802 g Substanz angewandt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0492 g BeO = 17,54 %
0,1703 g As_2S_5 = 0,1262 g As_2O_5 = 45,50 %
0,0655 g K_2SO_4 = 0,0354 g K_2O = 12,63 %

$2\,[(K_2O, 2\,BeO, As_2O_5)\,BeO], (Be_3As_2O_8, BeO,)\,20\,H_2O.$

		Berechnet:	Gefunden:	
2 K_2O	188,40	12,65 %	12,63 %	
3 As_2O_5	689,76	46,30 %	45,50 %	
10 BeO	251,00	16,86 %	17,54 %	
20 H_2O	360,32	24,19 %	24.33 %	(Differenz)
	1489,48	100,00 %	100,00 %	

Es wurden noch Versuche angestellt, auf anderem Wege zu Kaliumberylliumarseniaten zu gelangen. Kaliummono-di- und -tri-arseniat wurden unter Zusatz von wechselnden Mengen KCl in einem Porzellantiegel vor dem Gebläse geschmolzen und in die Schmelze feingepulvertes BeO eingetragen. Die Schmelze wurde längere Zeit in Rotglut gehalten. Es konnten jedoch keine einheitlichen Produkte erhalten werden, ebensowenig wie bei der Fällung von Berylliumsalzlösungen mit

Kaliummono- und -di-arseniat. Die oben beschriebenen Verhältnisse aber, unter denen ein definierbares Kaliumberylliumarseniat entsteht, erwiesen sich bei Versuchswiederholung als konstant.

6. Natriumberylliumarseniat,

$(Na_2O,\ 2\,BeO,\ As_2O_5)\,BeO,\ 12\,H_2O = NaBeAsO_4,\ \frac{1}{2}\,BeO,\ 6\,H_2O.$

Wie oben erwähnt, bildet sich aus molekularen Mengen von Trinatriumarseniat und Berylliumsulfat ein basisches Triberylliumarseniat. Fügt man aber zu Trinatriumarseniat etwas weniger als die berechnete Menge $BeSO_4$. $4\,H_2O$, so erhält man einen dichten Niederschlag, der ausser Beryllium und Arsen auch Natrium enthält und nach sofortiger Trennung von der Mutterlauge, Auswaschen und Trocknen die obige Zusammensetzung, analog dem Kaliumsalz, zeigt.

Zur Darstellung wurden 15,1 Na_2HAsO_4, $12\,H_2O$ und 2,0 NaOH in 100 ccm Wasser zu Na_3AsO_4 gelöst und diese Lösung mit einer solchen von 7,5 $BeSO_4$, $4\,H_2O$ in wenig Wasser in kleinen Anteilen versetzt.

Zur Analyse wurden 0,5006 g Substanz angewandt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0669 g BeO = 13,35%
0,2250 g As_2S_5 = 0,1667 g As_2O_5 = 39,12%
0,1194 g Na_2SO_4 = 0,0521 g Na_2O = 10,41%

$(Na_2O,\ 2\,BeO,\ As_2O_5)\,BeO,\ 12\,H_2O = NaBeAsO_4,\ \frac{1}{2}\,BeO,\ 6\,H_2O.$

		Berechnet:	Gefunden:	
1 Na_2O	62,00	10,63%	10,41%	
3 BeO	75,30	12,91%	13,35%	
1 As_2O_5	229,92	39,41%	39,12%	
12 H_2O	216,20	37,05%	37,12%	(Differenz)
	583,42	100,00%	100,00%.	

Auch dieses Salz zeigt schon die Anzeichen weitergehender Hydrolyse; wie beim Kaliumsalz lässt sich unter den Hydrolyseprodukten eine ziemlich beständige Phase beobachten, die sich immer zu bilden scheint, wenn man das frisch gefällte Natriumberylliumarseniat ca. 14 Tage mit der Mutterlauge in Berührung lässt. Das hochmolekulare Salzgemisch zeigt eine analoge Zusammensetzung wie das oben beschriebene Hydrolyseprodukt aus dem Kaliumberylliumarseniat.

Zur Analyse wurden 0,4344 g Substanz angewandt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0723 g BeO = 16,65%
0,2761 g As_2S_5 = 0,2046 g As_2O_5 = 47,10%
0,0793 g Na_2SO_4 = 0,0346 g Na_2O = 7,98%

$2[(Na_2O, 2BeO, As_2O_5)BeO], (Be_3As_2O_8, BeO), 23H_2O.$

		Berechnet:	Gefunden:	
$2Na_2O$	124,00	8,21%	7,98%	
10 BeO	251,00	16,63%	16,65%	
$3As_2O_5$	689,76	45,71%	47,10%	
$23H_2O$	444,37	29,45%	28,27%	(Differenz)
	1509,13	100,00%	100,00%.	

Weitere Versuche, auf andere Weise zu definierbaren Natriumberylliumarseniaten zu gelangen, z. B. durch Zusammenschmelzen von Natriummono-di- oder -tri-arseniaten mit BeO unter Zusatz von NaCl führten nicht zu einheitlichen Produkten.

7. Ammoniumberylliumarseniat,

$(NH_4)_2O, 2BeO, As_2O_5, 9H_2O = NH_4BeAsO_4, 4\frac{1}{2}H_2O.$

Von den Magnesiumalkaliarseniaten zeigt das Ammoniummagnesiumarseniat die grösste Beständigkeit gegen Wasser, während die Natrium- und Kaliummagnesiumarseniate von Wasser sehr leicht vollkommen hydrolysiert werden. Aehnliche Verhältnisse scheinen auch beim Beryllium vorzuliegen. Im Gegensatz zu den Kalium- und Natriumberylliumarseniaten, die nur als basische Salze erhalten werden konnten, gelang es, ein normales Ammoniumberylliumarseniat durch Fällung in wässeriger Lösung herzustellen; das Salz wurde sofort nach dem Auställen abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die Analyse ergab auch in diesem Fall schon die Anzeichen beginnender Hydrolyse.

Zur Darstellung wurden 12,8 Na_2HAsO_4, 12 H_2O, 10,0 $(NH_4)_2SO_4$ und 2,04 Arsensäureanhydrid in 100 ccm kaltem Wasser gelöst und diese Lösung mit einer solchen von 5,80 $BeSO_4$, 4 H_2O in wenig kaltem Wasser versetzt.

Zur Analyse wurden 0,3627 g Substanz angewandt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0388 g BeO = 10,71%

0,2272 g As_2S_5 = 0,1684 g As_2O_5 = 46,43%.

Für die Ammoniakbestimmung wurden 0,2132 g Substanz abgewogen.

Vorgelegt wurden	30,380 ccm	n/10	HCl
Gebraucht „	22,327 „	„	KOH
Gebunden waren	8,053 ccm	n/10	HCl

8,053 ccm n/10 HCl = 0,01369 g NH_3 = 0,0209 g $(NH_4)_2O$ = 9,82%

$(NH_4)_2O, 2BeO, As_2O_5, 9H_2O.$

		Berechnet:	Gefunden:	
$1(NH_4)_2O$	52,08	10,53%	9,82%	
2 BeO	50,20	10,16%	10,71%	
$1As_2O_5$	229,92	46,51%	46,43%	
$9H_2O$	162,15	32,80%	33,04%	(Differenz)
	494,35	100,00%	100,00%	

Nach mehrtägiger Berührung mit Wasser ging das normale Ammoniumberylliumarseniat infolge Hydrolyse in ein Salzgemisch über, in dem auf 2 Moleküle des normalen Ammoniumdoppelsalzes 1 Molekül Triberylliumarseniat traf; dieses Salzgemisch blieb längere Zeit unter Wasser beständig.

Zur Analyse wurden 0,2849 g Substanz angewandt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0455 g BeO = 15,98%
0,2200 g As_2S_5 = 0,1634 g As_2O_5 = 57,35%.

Für die Ammoniakbestimmung wurden 0,1228 g Substanz abgewogen.

Es wurden vorgelegt 30,380 ccm n/10 HCl
Es wurden gebraucht 26.03 „ „ KOH

Es waren gebunden 4,35 ccm n/10 HCl.

4,35 ccm n/10 HCl = 0,007395 g NH_3 = 0,0113 g $(NH_4)_2O$ = 9,21%

$2[(NH_4)_2O, 2BeO, As_2O_5], Be_3As_2O_8, 11H_2O$.

		Berechnet:	Gefunden:	
$2(NH_4)_2O$	104,16	8,92%	9,21%	
$3As_2O_5$	689,76	59,06%	57,35%	
7 BeO	175,70	15,05%	15,98%	
$11H_2O$	198,18	16.97%	17,46%	(Differenz)
	1167,80	100,00%	100,00%	

Andere Versuche zur Darstellung von Ammoniumberylliumarseniat führten stets zu Salzgemischen. Von diesen konnte eines unter den gegebenen Verhältnissen immer beobachtet werden, in dem auf 1 Molekül normales Ammoniumberylliumarseniat 1 Molekül Triberylliumarseniat traf. Dieser Körper bildet sich, wenn man 5,0 $BeSO_4$, 4 H_2O im Wasser löst, die Lösung mit einem grossen Ueberschuss von $(NH_4)_2HAsO_4$ (aus Arsensäureanhydrid und Ammoniak) fällt, den entstandenen Niederschlag in verdünnter Salzsäure löst und die erwärmte salzsaure Lösung mit Ammoniak bis zur neutralen Reaktion versetzt.

Zur Analyse wurden 0,4236 g Substanz angewandt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0697 g BeO = 16,46%
0,3434 g As_2S_5 = 0,2545 g As_2O_5 = 60,08%.

Für die Ammoniakbestimmung wurden 0,2036 g Substanz abgewogen.

Es wurden vorgelegt 30,380 ccm n/10 HCl
Es wurden gebraucht 25,058 „ „ KOH

Es waren gebunden 5,322 ccm n/10 HCl

5,322 ccm n/10 HCl = 0,009053 g NH_3 = 0,0139 g
$(NH_4)_2O$ = 6,80%.

$[(NH_4)_2O, 2BeO, As_2O_5]\ Be_3As_2O_8, 7H_2O.$

		Berechnet:		Gefunden:
1	$(NH_4)_2O$	52,08	6,70%	6,80%
5	BeO	125,50	16,44%	16,46%
2	As_2O_5	459,84	60,24%	60,08%
7	H_2O	126,11	16,62%	16,66% (Differenz)
		763,33	100,00%	100,00%.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich folgendermassen zusammenfassen.

Sowohl die einfachen Berylliumarseniate als auch die Alkalidoppelsalze sind als chemische Individuen aufzufassen. Es war nicht möglich, das Kalium- bzw. Natriumberylliumorthoarseniat als normale Salze darzustellen, da sie sehr leicht hydrolysiert werden. Bei der Hydrolyse bilden sich hochmolekulare Produkte, die als zufällig zustande gekommene feste Lösungen bezw. Adsorptionsgebilde aufzufassen sind. Das normale Ammoniumberylliumarseniat konnte hergestellt werden, aber auch dieses Salz ging nach mehrtägiger Berührung mit Wasser durch Hydrolyse in einen hochmolekularen Körper über.

II. Verbindungen der arsenigen Säure mit Beryllium.

Die wässerige Lösung des Arsentrioxyds enthält eine sehr schwache Säure, die als arsenige Säure bezeichnet wird, über deren Konstitution zahlreiche Untersuchungen angestellt wurden. Während Bloxam[1]) und Crafts[2]) die arsenige Säure als normales Orthohydrat H_3AsO_3 ansahen, fasste Walden[3]) die Säure als Dimetaarsenigsäure $H_2As_2O_4$ auf. Spätere Untersuchungen ergaben durch Molekulargewichtsbestimmungen und Bestimmung der Lösungswärme, dass in der arsenigen Säure zum grössten Teil nur ein einziges Arsenatom vorhanden ist. Es konnte weiter festgestellt werden, dass die arsenige Säure auch als einbasische Säure $HAsO_2$ fungieren kann. Jedenfalls sind die Hydrate des dreiwertigen Arsens sehr schwach, z. B. schwächer als Schwefelwasserstoff und ausserordentlich wenig elektrolytisch gespalten. Neben diesen Hydraten mit einem As-Atom kommen in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure bezw. der Arsenite noch komplexe Arsenitionen, entsprechend der Säure $H_2As_2O_4$ vor. Diese komplexe Säure ist erheblich stärker als die einfache, was auch den Anschauungen von Abegg und Bodländer entspricht,

[1]) Journ. prakt. Chem. [1] **87**, 114.
[2]) Bull. soc. chim. [2] **8**, 206, **14**, 99; Ann. der Chem. u. Pharm. Suppl. **5**, 218.
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **2**, 50.

die die Elektroaffinität eines komplexen Ions grösser annehmen als die des Einzelions.

Von den Salzen der dimetaarsenigen Säuren konnte nur ein einziges, ein saures Kaliumsalz, $KHAs_2O_4$, von Pasteur[1]) kristallisiert erhalten werden. Normale und gut definierte Verbindungen der orthoarsenigen Säure sind nicht bekannt mit Ausnahme des sehr zersetzlichen Kaliumsalzes K_3AsO_3, das von Stavenhagen[2]) beschrieben wird.

Die amorphen Niederschläge, die man bei der Wechselwirkung zwischen Schwermetallsalzen und Alkaliarseniten erhält, zeigen einen von der Zusammensetzung der Alkaliarsenite stets abweichenden chemischen Bau; sie enthalten relativ mehr Schwermetall als die Alkalisalze und sind in ihrer Bildungsweise abhängig von dem Verhältnis von arseniger Säure zu Alkali in den Arsenitlösungen und dem Verdünnungsgrad der Fällungslösungen.

Zweifellos sind viele der in der Literatur angeführten Arsenite nicht als chemische Individuen zu betrachten, zumal die Kolloidforschung der neuesten Zeit gezeigt hat, dass die arsenige Säure befähigt ist, mit gelatinösen Oxydhydraten sogenannte Adsorptionsverbindungen einzugehen.

Bunsen[3]) entdeckte, dass frisch gefälltes Eisenhydroxyd arsenige Säure aus deren Lösungen weitgehend aufnimmt und erklärte die Wirkungsweise des Eisenhydroxyds durch die Bildung eines basischen Ferriarsenits, was auch Guibourt[4]) annahm. W. Biltz[5]) wies dagegen nach, dass die Aufnahmefahigkeit des Eisenhydroxydes gegenüber arseniger Säure nicht auf chemischer Affinität beruht, dass also keine chemischen Verbindungen entstehen, sondern eine Adsorptionserscheinung darstellt. Darüber wird weiter unten noch Näheres zu sagen sein.

Im Anschluss an die Untersuchung über die Berylliumarseniate[6]) sollten auch die Bildungsbedingungen und die Eigenschaften etwaiger Berylliumarsenite näher untersucht werden. Es ergaben sich jedoch bei der Wechselwirkung zwischen Alkaliarseniten und Berylliumsalzen derartig komplizierte Verhältnisse (das Verhältnis von Metalläquivalent zu Arsenatomen variierte sehr), dass anzunehmen war, dass Berylliumarsenite als wohl definierte Verbindungen kaum existieren dürften. Die arsenige Säure ist eine zu schwache Säure, um mit dem relativ schwach basischen Berylliumhydroxyd stabile Verbindungen zu liefern. Wie auch die Herstellungsweisen variiert wurden, es gelang nicht, eindeutige Berylliumarsenite zu erhalten. Es musste deshalb erst die grundlegende Frage untersucht werden, in welchem Sinne Gleich-

[1]) Journ. Pharm. [3], **13**, 395.
[2]) Journ. prakt Chem. **51**, 1.
[3]) Bunsen und Berthold: Das Eisenoxydhydrat, ein Gegengift der arsenigen Säure. Göttingen, 1834.
[4]) Arch. d. Pharm. [2] **23**, 69.
[5]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. **37**, 3138.
[6]) B. Bleyer und Br. Müller: Zeitschr. anorg. Chem. **75**, 285.

gewichte zwischen Berylliumhydroxyd und arseniger Säure zustande kommen. Bei der Wechselwirkung zwischen Berylliumhydroxyd und Lösungen von arseniger Säure hat man es mit einem heterogenen System zwischen einem amorphen Körper (Hydrogel) mit grosser Oberflächenentwicklung und einem molekularen bzw. iondispersen Stoff (echte Lösung) zu tun. Der Verlauf der Reaktion zwischen den beiden Komponenten kann, solange die feste kolloide Phase im Ueberschuss bleibt, auf dreierlei Art erfolgen. Es bilden sich entweder

1. den Begriffen der chemischen Affinität bzw. der chemischen Statik genügende definierte Verbindungen, oder
2. es verteilt sich der gelöste Stoff zwischen dem ursprünglichen Lösungsmittel und dem festen Stoff nach dem Henryschen Gesetz in der Weise, dass das Verhältnis der Konzentration des gelösten Stoffes im festen Körper und in der Lösung konstant ist, oder aber es ist
3. die Reaktion zwischen wahrhaft gelöstem und dem amorphen Stoff ist durch eine Zustandsaffinität bedingt, d. h. die Reaktion ist als eine Adsorptionserscheinung aufzufassen, bei der die Konzentration der Lösung nicht proportional der adsorbierten Menge ist, da aus verdünnten Lösungen relativ mehr adsorbiert wird, als aus konzentrierteren und die Adsorption sich demnach asymptotisch einem Grenzwert nähert.

Auf diese Adsorptionserscheinungen sind das Henrysche Gesetz, das Massenwirkungsgesetz und die Phasenregel nicht anwendbar, da diese sich auf Molekularbetrachtungen gründen und die experimentellen Ergebnisse, die durch die Entwicklung der Kolloidforschung in den letzten Jahren bekannt wurden, nicht zu erklären vermögen. Am besten lässt sich das Adsorptionsgleichgewicht durch die einfache Formel

$$\frac{C\omega^p}{C\lambda} = K$$

illustrieren, wobei $C\omega$ die Konzentration des Adsorbendums im Absorbens, $C\lambda$ die Konzentration des Adsorbendums in der Gleichgewichtslösung ist, p ($p>1$) und K Konstanten darstellen, unter der Voraussetzung, dass die beteiligten Körper während des Reaktionsverlaufes ihre Natur nicht verändern. Die graphische Darstellung dieser Formel ergibt eine charakteristische Kurve, die anfangs mehr oder weniger stark steigt und sich dann einer Geraden nähert. Das Gleichgewicht nach dem Henryschen Gesetz wird durch die Formel

$$\frac{C\omega}{C\lambda} = K$$

ausgedrückt, d. h. der Exponent der oben genannten Adsorptionsformel wird 1 und der Reaktionsverlauf wird durch eine ansteigende Gerade gekennzeichnet. Die neuere Formulierung nach Freundlich[1]) ergibt für das Adsorptionsgleichgewicht statt

[1]) Zeitschr. physikal. Chem. 57, 385.

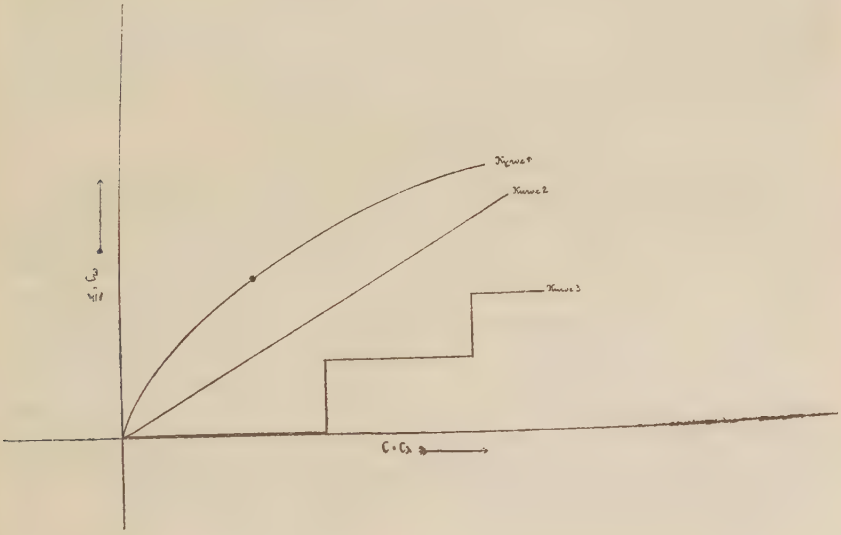
$$\frac{C\omega^p}{C\lambda} = K \quad \text{die Formel} \quad \frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{p}};$$

x bedeutet die aufgenommene Menge des gelösten Stoffes, m die Menge des Adsorbens $\left(\frac{x}{m} = C\omega\right)$, C die Konzentration der Gleichgewichtslösung $(= C\lambda)$, K und $\frac{1}{p}$ $\left(\frac{1}{p} < 1\right)$ wieder die Konstanten der älteren Formel. Für das Henrysche Gesetz ergibt sich dann die Formel

$$\frac{x}{m} = K \cdot C; \quad \left(\frac{1}{p} = 1\right).$$

Nach den Gesetzen der chemischen Affinität reagieren m-Moleküle des adsorbierenden Stoffes A mit n-Molekülen des gelösten Stoffes B unter Bildung von q-Molekülen der Verbindung C. Die graphische Darstellung mit der Konzentration C als Abszisse und der Zusammensetzung der festen Phase $(= \frac{x}{m}$, da x die aufgenommene Menge von B und m die Menge des reagierenden A bedeutet) ergibt eine unstetige Kurve.[1])

Zur besseren Veranschaulichung der vorstehenden Ausführungen zeigt die folgende Zeichnung die graphische Darstellung der drei möglichen Fälle des Reaktionsverlaufes zwischen amorphem und wahrhaft gelöstem Stoff.



[1]) Freundlich, Kolloidzeitschrift 3, 212.

Kurve I. Gleichgewicht nach Adsorptionsformel

$$\frac{x}{m} = KC^{\frac{1}{p}}; \left(\frac{1}{p} < 1\right).$$

Kurve II. Gleichgewicht nach Henrys Gesetz

$$\frac{x}{m} = KC; \left(\frac{1}{p} = 1\right).$$

Kurve III. Gleichgewicht nach chemischer Affinität.

Grundlegend für die vorliegende Untersuchung waren die Arbeiten, die bis jetzt über die Adsorption von Arsen durch frisch gefälltes Eisenhydroxyd und ähnliche Hydrogele angestellt wurden. Wie schon oben erwähnt, beruht die Aufnahme von arseniger Säure durch Eisenoxydhydrat nicht auf chemischer Affinität unter Bildung definierter Verbindungen,[1]) sondern sie ist nach den grundlegenden Versuchen von W. Biltz und P. Behre[2]) als eine Adsorptionswirkung des voluminösen, frisch gefällten Eisenhydroxyds aufzufassen. Die beiden letztgenannten Autoren gingen in der Weise vor, dass sie immer gleiche Mengen von Eisenoxydhydrat, das in der Hitze mit Ammoniak gefällt und durch 5tägiges Dekantieren mit heissem Wasser gewaschen wurde, mit gleichen Mengen von Arsenigsäure-Lösung anwachsender Konzentration bis zur Erreichung des Gleichgewichtes schüttelten und in dem nach dem Absitzen erhaltenen klaren Filtrat die zurückgebliebenen Mengen von arseniger Säure durch Titration mit Jodlösung ermittelten; die Bestimmungen wurden demnach mit konstanten Mengen Eisenoxydhydrat, konstanten Volumen und konstanter Temperatur und wechselnden Mengen von arseniger Säure durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Aufnahme der arsenigen Säure durch das Hydrogel nach dem Verteilungssatze

$$\frac{y^5}{x} = C_1 = 0{,}631 \text{ erfolgte;}$$

y = die adsorbierte, x = die in der Endlösung noch vorhandene Menge arseniger Säure. Die Temperatur ist von geringem Einfluss, da die Versuche, die bei 100° angestellt wurden, im wesentlichen nichts anderes ergaben als die Versuche bei Zimmertemperatur; bei höherer Temperatur wird lediglich das Gleichgewicht schneller erreicht. Die Adsorption ist reversibel da aus dem mit arseniger Säure imprägnierten Eisenoxydhydrat durch Wasser dieselbe wieder weggenommen wird. Die Hydrogele der Kieselsäure und des Aluminiums nehmen ebenfalls arsenige Säure auf; jedoch erwiesen sie sich unwirksamer und W. Biltz und P. Behre[3]) verfolgten nicht eingehender den Verlauf der Adsorptionsisothermen.

---

[1]) Bunsen, loc. cit.
[2]) loc cit.
[3]) loc. cit.

Ueber den gleichen Gegenstand, »Ueber die Adsorption von Arsen durch Eisen- und Aluminiumhydroxyd«, jedoch mit Verfolgung eines anderen Zieles, stellten G. Lockemann und M. Paucke[1]) Versuche an. Sie bezweckten, diejenigen Mengen von Aluminium- und Eisenhydroxyd zu ermitteln, die zur vollständigen oder wenigstens annähernd vollständigen Adsorption verschiedener Arsenmengen notwendig sind. Unter Berücksichtigung des praktischen Zweckes, eine zuverlässige Methode zu finden, um sehr kleine Arsenmengen aus grossen Flüssigkeitsvolumen abzuscheiden, arbeiten die beiden Autoren nicht wie W. Biltz und P. Behre mit immer den gleichen Mengen Oxydhydrat, sondern ermittelten für jede Arsenmenge die zu ihrer völligen Aufnahme erforderliche Oxydhydratmenge. Neben Aluminium- und Eisenoxydhydrat verwendeten sie ferner noch in mehreren orientierenden Versuchen Eiweiss und Kohle zur Adsorption der arsenigen Säure. Während sich das Aluminiumhydroxyd nicht besonders eignete zur quantitativen Prüfung der Adsorptionsvorgänge, konnten die beiden Autoren mit Eisenhydroxyd unter gewissen Bedingungen eine regelmässigere und vollständigere Adsorption und damit Gesetzmässigkeiten für die »Totaladsorption« feststellen, die sich unter bestimmten Voraussetzungen aus der allgemeinen Adsorptionsformel ableiten und auch mit der Freundlichschen λ-Formel in Zusammenhang bringen liessen.

Weitere Untersuchungen über die Aufnahme von arseniger Säure durch feinverteilte Stoffe sind nicht bekannt geworden.

Die Untersuchung über die Verteilung von arseniger Säure zwischen frisch gefälltem Berylliumhydroxyd und Wasser wurde zuerst, ähnlich den Versuchen von W. Biltz und P. Behre[2]) mit Berylliumhydroxyd, das mit Ammoniak gefällt und mit heissem Wasser dekantierend gewaschen wurde, ausgeführt. Von dem reinen, homogenen Hydrogel, dessen Gehalt an BeO durch mehrere Bestimmungen bekannt war, wurden stets gleiche Mengen abgewogen und mit dem gleichen Volumen von Arsenigsäurelösungen steigender Konzentration zusammengebracht und nach beendeter Einwirkung die in der Endlösung verbliebene Menge von arseniger Säure bestimmt. Die verwendeten Lösungen der arsenigen Säure wurden durch Verdünnen einer konzentrierten wässerigen Lösung von glasiger arseniger Säure, deren Gehalt durch Titration mit Jodlösung ermittelt wurde, hergestellt.

1. Versuche mit gesondert hergestelltem Berylliumhydroxyd bei Zimmertemperatur.

Eine grössere Reihe eingehender Versuche beschäftigte sich mit der Untersuchung der Aufnahmefähigkeit des Berylliumoxydhydrogels für arsenige Säure bei Zimmertemperatur.

In Flaschen von einem halben Liter Inhalt wurden je 10,00 g des gefällten Berylliumhydroxyds (als Mittel mehrerer Bestimmungen

[1]) Kolloidzeitschr. 8, 273.
[2]) loc. cit.

ergaben je 10,00 g = 0,6349 g BeO = 1,091 g $Be(OH)_2$ eingewogen und mit 430 ccm Lösung von arseniger Säure von variabler Konzentration und 20 ccm 10%iger Kaliumchloridlösung versetzt (der Zusatz von KCl bezweckte die bessere Trennung von Hydrogel und Lösung vor der Gehaltsbestimmung der letzteren). Die verschlossenen Flaschen wurden dann so lange bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis der Gehalt der Lösung an arseniger Säure konstant blieb.

Nach sechsstündigem Schütteln war in allen Fällen das Gleichgewicht erreicht. Nach Verlauf dieser Zeit liess man die Flüssigkeit durch zweistündiges Stehen absitzen und bestimmte in je 10 ccm mit $^n/_{10}$- bzw. $^n/_{100}$-Jodlösung die noch vorhandene Menge von arseniger Säure.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten:

Tabelle 1.

Aufnahme von arseniger Säure durch frisch gefälltes Berylliumhydroxyd bei Zimmertemperatur (Gleichgewicht nach 6stündigem Schütteln). Konstantes Volumen, konstante Temperatur, konstante Mengen von $Be(OH)_2$, wechselnde Mengen arseniger Säure.

Nr	Versuchsvolumen	Angewendet		Berechnet auf 100 ccm		Mengenverhältnis $Be(OH)_2$ zu Arsenigsäureanhydrid	Menge der Filtrate, die zur Titration verwendet wurden	Verbraucht $^n/_{10}$ bzw $^n/_{100}$ Jodlösung	Berechnet auf 100 ccm Arsenigsäureanhydrid	
		Arsenigsäureanhydrid	$Be(OH)_2$	Arsenigsäureanhydrid	$Be(OH)_2$				zurückgeblieben	aufgenommen
	ccm	mg	mg	mg	mg		ccm	ccm	mg	mg
1	450	300	1091	66,67	242,44	3,6364	10	$^n/_{100}$ Jod ds. 13,3	65,803	0,866
2	450	600	1091	133,34	242,44	1,8182	10	$^n/_{100}$ Jod ds. 26,28	130,028	3,311
3	450	900	1091	200,00	242,44	1,2122	10	$^n/_{100}$ Jod ds. 39,32	194,555	5,444
4	450	1200	1091	266,67	242,44	0,9091	10	5,15	251,842	14,828
5	450	1500	1091	333,33	242,44	0,7273	10	6,35	314,219	19,111
6	450	1800	1091	400,00	242,44	0,6061	10	7,60	375,449	24,551
7	450	2100	1091	466,67	242,44	0,5196	10	8,85	438,003	28,667
8	450	2400	1091	533,34	242,44	0,4535	10	10,10	499,562	33,778
9	450	2700	1091	600,00	242,44	0,4040	10	11,30	559,110	40,890
10	450	3000	1091	666,67	242,44	0,3636	10	12,55	611,934	44,736
11	450	3300	1091	733,34	242,44	0,3306	10	13,85	695,340	48,000
12	450	3600	1091	800,00	242,44	0,3030	10	15,10	747,110	52,890
13	450	3900	1091	866,66	242,44	0,2797	10	16,35	809,104	57,556
14	450	4200	1091	933,34	242,44	0,2658	10	17,65	870,673	62,667
15	450	4500	1091	1000,00	242,44	0,2424	10	18,90	935,333	64,667

Aus der vorliegenden Versuchsreihe ergab sich, dass das frisch gefällte Berylliumhydroxyd arsenige Säure aufnimmt; jedoch ist das Aufnahmevermögen gering und lässt in keiner Weise eine Gesetzmässigkeit (Bildung von Adsorptionsverbindungen oder von chemischen Verbindungen oder von festen Lösungen) erkennen. Der Grund hierfür liegt in den Versuchsbedingungen, und zwar in erster Linie in der Zusammensetzung und Wirkungsweise des verwendeten Berylliumhydroxyds. Das Berylliumhydroxyd zeigt an sich ein geringeres Auf-

nahmevermögen gegenüber iondispersen bzw. molekularen Stoffen und kommt darin den Hydrogelen der Kieselsäure und des Aluminiumoxyds nahe, für die schon wiederholt eine relativ geringe Oberflächenenergie festgestellt wurde. Das gefällte Berylliumhydroxyd erleidet ausserdem sehr rasch weitgehende Veränderungen durch molekulare Umsetzungen, welche sich hauptsächlich durch Verminderung der Oberflächenwirkung kenntlich machen. Das frisch gefällte Berylliumhydroxyd »altert« so schnell, dass schon einige Stunden nach der Fällung das Hydroxyd einen dynamisch ganz veränderten Zustand aufweist. Da es nicht möglich war, für alle anzustellenden Versuche das hierzu benötigte Berylliumhydroxyd auf einmal zu fällen und zu dosieren, um so eine möglichst gleiche Beschaffenheit des verwendeten $Be(OH)_2$ zu gewährleisten, ergaben sich dadurch grosse Fehlermöglichkeiten, die das Endresultat erheblich beeinflussten.

Es musste deshalb die Arbeitsweise, die für Eisenhydroxydgel, das ein grosses Aufnahmevermögen gegenüber arseniger Säure und die Alterungserscheinungen nicht in so erheblichem Masse zeigt, sehr befriedigende Ergebnisse brachte, aufgegeben werden. Die geschilderten Misslichkeiten suchten wir dadurch zu umgehen, dass wir nicht fertiges Hydroxyd verwendeten, sondern dies in statu nascendi auf die arsenige Säure einwirken liessen. Die neue Versuchsanordnung ähnelte der von Lockemann und Paucke.[1]) Das Wesen der neuen Arbeitsweise bestand darin, dass die Lösung der arsenigen Säure mit Berylliumsalzlösung gemischt und durch Hinzufügen der nötigen Ammoniakmenge das Berylliumhydroxyd gefällt wurde. Da das Beryllium mit dem Arsen vorher in der Lösung gleichmässig verteilt ist, hat das Berylliumhydroxyd bei seiner Abscheidung die Möglichkeit, an der ganzen Oberfläche seiner wabigen Struktur das gleichmässig verteilte Arsen aufzunehmen, während vorher ausgefälltes, zusammengeballtes Hydroxyd nur eine bedeutend kleinere Oberfläche dem Hydroxyd gegenüber zur Wirkung bringen kann.

2. Versuche mit Berylliumhydroxyd in statu nascendi.

Für diese Versuche wurden folgende Lösungen hergestellt:

1. Lösung von arseniger Säure: durch Auflösen von glasigem Arsenigsäureanhydrid in Wasser. 1 ccm enthielt 10 mg Arsenigsäureanhydrid. Kontrolle durch Titration mit Jodlösung.
2. Lösung von Berylliumsalz: 51,375 g reines $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ (mit bekanntem Gehalt an BeO) wurden in Wasser zu einem Liter gelöst. 1 ccm entsprach 12,5 mg Berylliumhydroxyd.
3. Zur Fällung des Berylliumhydroxyds wurde eine Ammoniakflüssigkeit benützt, die in 1 ccm 211 mg NH_4OH enthielt (hergestellt durch Verdünnen einer konzentrierten Ammoniakflüssigkeit und Kontrolle durch Titration mit $^n/_1$—HCl). Diese eigenartige Verdünnungsweise wurde aus Zweckmässigkeitsgründen

[1]) loc. cit.

gewählt, um bei den Versuchen ein konstantes Volumen einhalten zu können.

4. Zur vollständigen Koagulierung und Beschleunigung der Abscheidung des Berylliumhydroxyds wurde eine 10%ige Ammoniumchloridlösung bereitgestellt.

a) Versuche.

Es mussten in erster Linie Versuche angestellt werden, um die günstigste Reihenfolge der Mischung der verschiedenen Lösungen bezüglich der Aufnahmewirkung festzustellen. Die Mischung erfolgte in drei verschiedenen Anordnungen:

α) 1. Arsenlösung, 2. Berylliumlösung, 3. Ammoniumchlorid und Ammoniak.

β) 1. Arsenlösung, 2. Ammoniumchlorid und Ammoniak, 3. Berylliumlösung.

γ) 1. Berylliumlösung, 2. Ammoniumchlorid und Ammoniak, 3. Arsenlösung.

Es ergab sich für die unter α) angegebenen Mischungsreihenfolge die günstigste Wirkungsweise.

Die Versuche wurden demnach folgendermassen vorgenommen: Eine konstante Menge Berylliumlösung wurde mit wechselnden Mengen Arsenigsäurelösung vermengt, dann so viel Wasser hinzugegeben, dass nach Hinzufügen der Ammoniumchlorid- und Ammoniakmenge ein konstantes Volumen erreicht wurde und schliesslich unter Umschütteln die entsprechenden Mengen Ammoniumchlorid- und Ammoniaklösungen hinzugegeben. Hierauf wurde das Gemisch bei konstanten Temperaturen so lange geschüttelt, bis sich der Arsengehalt der Lösung nicht mehr änderte. Nach dem Absitzen wurde die überstehende Flüssigkeit abfiltriert und in aliquoten Teilen des klaren Filtrates nach Neutralisierung des noch vorhandenen Ammoniaks mit $^{n}/_{10}$ — HCl (Methylorange als Indikator) die noch vorhandene Arsenmenge in üblicher Weise bestimmt. (Die ersten Tropfen des Filtrates wurden stets verworfen.)

Bei allen Reaktionen, die zu einem Gleichgewicht führen, ist der Einfluss der Versuchstemperatur mehr oder weniger zu berücksichtigen. Das Adsorptionsgleichgewicht zwischen Eisenoxydhydrat und arseniger Säure wird z. B. in der Kälte viel schneller erreicht als in der Wärme, während beim Aluminiumoxydhydrat die Verhältnisse umgekehrt liegen. Mit dem Berylliumoxydhydrat wurden analoge Versuche bei Zimmertemperatur und in der Siedehitze ($99^0 \pm 0{,}3^0$) angestellt.

Letztere Versuchstemperatur wurde dadurch erzielt, dass das Gemisch der einzelnen Komponenten in Jenaer Glasgeräten auf der Asbestplatte unter Rückfluss gekocht wurde.

Mehrere Versuche ergaben, dass das Gleichgewicht in allen Fällen bei Zimmertemperatur nach dreistündigem Schütteln und bei der Siedetemperatur nach einstündiger Kochdauer erreicht wurde. (Ein Absitzenlassen war bei den Kochversuchen unnötig, da die Trennung von Bodenkörper und Lösung schnell erfolgte.)

Das Berylliumhydroxyd wird nur von überschüssigem Ammoniak vollständig abgeschieden, wodurch wieder eine Beeinträchtigung der Oberflächenenergie erwartet werden könnte, da die Kolloide erwiesenermassen bei der Auswahl verschiedener aufzunehmender iondisperser Stoffe in erster Linie ihnen chemisch affine Stoffe bevorzugen, wodurch die Oberflächenenergie zum Teil gebunden wird und nur noch nebensächlich für die Aufnahme der anderen Stoffe in Betracht kommt. Versuche ergaben infolge der geringen chemischen Affinität zwischen dem Berylliumhydroxyd und Ammoniak einen kaum merklichen Einfluss der verwendeten Ammoniakmenge auf die Oberflächenwirkung des Berylliumhydroxyds. Zur Erzielung vergleichbarer Resultate wurde bei allen Versuchen eine Ammoniakmenge angewendet, die der vorhandenen Berylliumsalzmenge doppelt äquivalent war ($Be^{\cdot\cdot} + 2 + 2(OH)'$) und zur vollständigen Koagulation und Beschleunigung der Abscheidung des Berylliumhydroxyds vor der Fällung mit Ammoniak gleichmässig 20 ccm 10%ige Ammoniumchloridlösung zugegeben.

Die endgültige Versuchsanordnung ergab sich aus vorstehendem also so, dass die in Büretten genau abgemessenen Flüssigkeitsmengen in der angegebenen Reihenfolge vermengt, das Gemisch bei Zimmertemperatur 3 Stunden lang geschüttelt, bzw. 1 Stunde lang gekocht und in dem nach dem Absitzenlassen erhaltenen klaren Filtrat die noch vorhandene Menge von arseniger Säure ermittelt wurde.

b) Endgültige Versuche.

(Reaktionsisothermen zwischen frisch gefälltem Berylliumhydroxyd und Arsenigsäurelösung bei Zimmer- und bei Siedetemperatur [$99^0 \pm 0{,}3^0$]).

Die nachstehenden Tabellen geben Aufschluss über die Anordnung, Durchführung und das Ergebnis der einzelnen Versuche.

Tabelle 2: Verteilung der arsenigen Säure zwischen Berylliumhydroxyd und Wasser bei Zimmertemperatur.

Zur besseren Veranschaulichung der in der Tabelle S. 30 niedergelegten Resultate wurden in einem rechtwinkeligen Koordinatensystem der fünffache Wert der nach dem Schütteln noch vorhandenen Menge Arsenigsäureanhydrides als Abszisse und der 20fache Wert des aufgenommenen Arsenigsäureanhydrids als Ordinate aufgetragen. Wie aus der Figur 2 Kurve I ersichtlich ist, zerfällt die erhaltene, gegen die Abszisse konkave Kurve deutlich in zwei sich schneidende Aeste. Beide Aeste zeigen den für Adsorptionserscheinungen typischen Verlauf und scheinen am besten durch die allgemeine Form einer Parabel dargestellt zu werden, also durch die Gleichung $y = b \cdot x^a$ oder $\log y = a \cdot \log x + \log b$ oder wenn man, um diese Formel mit den Versuchen in Verbindung zu bringen, statt $y = C\omega$, statt $x = C\lambda$, statt $b = K$ und statt $a = \frac{1}{p}$ setzt:

$$\log C\omega = \frac{1}{p} \cdot \log C\lambda + \log K \text{ oder } \frac{C\omega}{C\lambda^{\frac{1}{p}}} = K$$ (siehe Seite 22 u. ff.)

Tabelle 2.

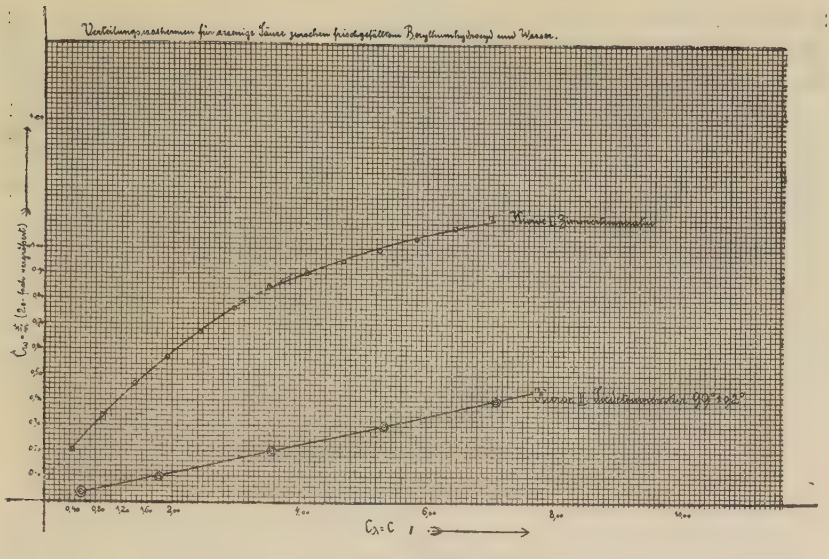
Aufnahme von arseniger Säure durch Berylliumhydroxyd in statu nascendi bei Zimmertemperatur (Gleichgewicht nach 3stündigem Schütteln). Konstante Mengen von Berylliumhydroxyd, konstante Versuchsvolumen, konstante Ammoniakmengen (doppelt äquivalent), wechselnde Mengen arseniger Säure.

Nr.	Versuchsvolumen	Angewendet		Berechnet auf 100 ccm		Mengenverhältnis $Be(OH)_2$ zu Arsenigsäureanhydrid	Menge des Filtrates, die zur Titration verwendet wurde	Verbraucht n/10 Jodlösung	Berechnet auf 100 ccm Arsenigsäureanhydrid	
		Arsenigsäureanhydrid	$Be(OH)_2$	Arsenigsäureanhydrid	$Be(OH)_2$				zurückgeblieben	aufgenommen
	ccm	mg	mg	mg	mg		ccm	ccm	mg	mg
1	480	300	650	62,5	141,67	2,2667	50	4,25	42,088	20,412
2	480	600	650	125,0	141,67	1,1333	50	9,17	90,794	34,206
3	480	900	650	187,5	141,67	0,7555	50	14,30	141,554	45,946
4	480	1200	650	250,0	141,67	0,5666	50	19,54	193,366	56,634
5	480	1500	650	312,5	141,67	0,4430	25	12,42	245,932	66,568
6	480	1800	650	375,0	141,67	0,3691	25	15,12	299,288	75,712
7	480	2100	650	437,5	141,67	0,3164	25	17,84	353,216	84,284
8	480	2400	650	500,0	141,67	0,2705	25	20,64	410,54	89,46
9	480	2700	650	562,5	141,67	0,2461	10	9,46	468,22	94,28
10	480	3000	650	625,0	141,67	0,2215	10	10,63	526,20	98,80
11	480	3300	650	687,5	141,67	0,2013	10	11,81	584,50	103,0
12	480	3600	650	750,0	141,67	0,1846	10	12,99	643,0	107,0
13	480	3900	650	812,5	141,67	0,1704	10	14,17	701,48	111,72
									$C\lambda$	$C\omega$

Nr.	K_I		K_{II}	
	beobachtet	im Mittel	beobachtet	im Mittel
1	1,6869			
2	1,6932			
3	1,6916	1,6922		
4	1,6939			
5	1,6958			
6	1,6921			
7			8,0634	
8			8,0595	
9			8,0582	
10			8,0593	8,0691
11			8,0562	
12			8,0556	
13			8,1230	

In der Tat bekommt man für den ersten Kurvenast (Versuch 1—6) als Mittel die einfache rechnerische Beziehung

$$\log C\omega = \frac{2}{3} \cdot \log C\lambda + \log K$$



Figur 2.

und für den zweiten Kurvenast (Versuch 7—13)

$$\log C\omega = \frac{2}{5} \cdot \log C\lambda + \log K$$

oder nach Freundlichscher Formulierung (siehe Seite 22 u. ff.) für den ersten Kurvenast $\frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{2}{3}}$ und für den zweiten Kurvenast

$$\frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{2}{5}}.$$

In diesen Formeln, die weiter vorne (Seite 22 u. ff.) näher erörtert wurden, bedeutet Cω bzw. x/m die Konzentration der arsenigen Säure auf der Oberfläche des Kolloids (aufgenommene Menge) und Cλ bzw. C die Konzentration der arsenigen Säure in der Endlösung (zurückgebliebene Menge), K und p Konstanten.

Die Konstanz der Ausdrücke K und $\frac{1}{p}$ bei beiden Kurvenästen, wie sie sich aus den Versuchen, die wiederholt durchgeführt wurden, um die eigentümlichen Verhältnisse bei der Adsorption experimentell festzulegen, ergibt:

$$K_1 \text{ (Versuche 1—6)} = 1{,}6922,$$
$$K_2 \text{ (Versuche 7—13)} = 8{,}0691,$$
$$\frac{1}{p_1} \text{ (Versuche 1—6)} = \frac{2}{3} \; (p = 1{,}5),$$
$$\frac{1}{p_2} \text{ (Versuche 7—13)} = \frac{2}{5} \; (p = 2{,}5),$$

berechtigt wohl zu dem Schlusse, dass die Einzelversuche und damit das Gesamtergebnis richtig beobachtet wurden. Es konnten in der Literatur keine Hinweise auf ähnliche Vorgänge gefunden werden und es lässt sich auch vorläufig nicht erklären, warum die Verteilung der arsenigen Säure zwischen Berylliumhydroxyd und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, die sich im ganzen den gewöhnlich beobachteten Adsorptionsvorgängen anschliesst, sich in bezug auf ihren quantitativen Wert plötzlich ändert. Die geringen Temperaturschwankungen während der Dauer der Versuchsreihe spielten keine wesentliche Rolle. Die Versuche wurden mit den gleichen Lösungen und nicht der Reihe nach durchgeführt, sondern ganz beliebig ausgewählt. Mehrere Versuchsreihen, die sich mit der Aufnahmefähigkeit von Berylliumhydroxyd für iondisperse Stoffe beschäftigen und an deren Durchführung zurzeit im Laboratorium noch gearbeitet wird, bringen vielleicht Licht in die eigentümlichen Verhältnisse, wie sie bei der vorliegenden Untersuchung beobachtet wurden.

Tabelle 3: Verteilung der arsenigen Säure zwischen Berylliumhydroxyd und Wasser bei Siedetemperatur ($99^0 \pm 0{,}3^0$).

Die Versuche wurden analog den Zimmertemperaturversuchen, wie schon oben näher auseinandergesetzt ist, ausgeführt. Die Tabelle gibt Aufschluss über die Anordnung, Durchführung und die Ergebnisse der Versuche.

Tabelle 3.

Aufnahme von arseniger Säure durch Berylliumhydroxyd; in statu nascendi bei Siedetemperatur ($99^0 \pm 0{,}3^0$) Gleichgewicht nach einstündigem Kochen. Konstante Mengen von Berylliumhydroxyd, konstantes Versuchsvolumen, konstante NH_3-Mengen (doppelt äquivalent), wechselnde Mengen arseniger Säure.

Nr.	Versuchsvolumen	Angewandt		Berechnet auf 100 ccm		Mengenverhältnis $Be(OH)_2 : As_2O_3$	Menge der Filtrate, die zur Titration verwandt wurden	Verbraucht n/10 Jodlösung	Berechnet auf 100 ccm		$\frac{C\omega}{C\lambda}$
		As_2O_3	$Be(OH)_2$	As_2O_3	$Be(OH)_2$				As_2O_3 zurückgeblieben	As_2O_3 aufgenommen	
	ccm	mg	mg	mg	mg		ccm	ccm	mg	mg	
1	480	300	650	62,5	141,67	2,2667	50	5,992	59,3	3,2	0,05396
2	480	900	650	187,5	141,67	0,7555	50	17,983	177,85	9,54	0,05363
3	480	1800	650	375,0	141,67	0.3691	25	17,959	355,45	19,55	0,0550
4	480	2700	650	562,5	141,67	0,2461	10	10,803	533,5	29,0	0,05436
5	480	3600	650	750,0	141,67	0,1846	10	14,382	711,63	38,37	0,05392
									$C\lambda$	$C\omega$	0,05417 (Mittel) $= K$

Die erhaltenen Resultate ergaben, dass das Berylliumhydroxyd, auch das frisch gefällte in statu nascendi, bei Siedetemperatur bedeutend weniger arsenige Säure aufnimmt, als bei gewöhnlicher Temperatur. Das entspricht den Erfahrungen, die bisher im allgemeinen

gemacht wurden (Ausnahme Aluminiumhydroxyd)[1]) und kann wohl damit begründet werden, dass die Gele im allgemeinen und das Berylliumhydroxydgel ganz besonders beim Erhitzen ihre Struktur vollständig verändern, indem sie dicht werden (diese Erscheinung konnte leicht beobachtet werden: während die Trennung von Bodenkörper und Flüssigkeit bei den Schüttelversuchen bei gewöhnlicher Temperatur langsam vor sich ging, setzte sich der Bodenkörper bei den Kochversuchen sehr schnell ab), ihre Hohlräume beinahe oder ganz verlieren und so von ihrer Oberflächenwirkung erhebliches einbüssen. Neben dieser mehr »mechanischen« Erklärung könnte man auch anführen, dass beim Erhitzen neue »chemische« Modifikationen der Hydroxyde entstehen. Eine Entscheidung, ob die »physikalische« oder die »chemische« Anschauung vorzuziehen ist, ist zurzeit noch nicht möglich.

Trägt man, wie bei dem obigen Diagramm (Figur 2, Kurve II) den fünffachen Wert der noch vorhandenen Menge arseniger Säure als Abszisse und den zwanzigfachen Wert der aufgenommenen Menge arseniger Säure als Ordinate eines rechtwinkeligen Koordinatensystems auf, so erhält man eine Kurve, die sich einer Geraden sehr nahe anschliesst. Das Verhältnis der Konzentration der arsenigen Säure auf der Oberfläche des Hydrogels zur Konzentration der arsenigen Säure in der Endlösung

$$\frac{C\omega}{C\lambda}$$

steht auch in einem einfachen linearen Verhältnis und wird durch den Faktor $K = 0{,}05417$ ausgedrückt. Die Abweichung der einzelnen Versuche von dem mittleren K ist nicht bedeutend und wird durch die grosse Wirkung der Fehlermöglichkeiten bei der geringen Aufnahme bedingt. Der Exponentialfaktor der für Adsorption geltenden Formeln

$$\frac{C\omega^p}{C\lambda} = K \text{ bzw. } \frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{p}} \text{ (siehe Seite 22 u. ff.)}$$

geht also bei der Verteilung der arsenigen Säure zwischen Wasser und frisch gefälltem Berylliumhydroxyd bei Siedetemperatur in den Wert $= 1$ über. Für diese Verteilung ist also das Henrysche Gesetz massgebend.

Zusammenfassung.

1. Definierte Berylliumarsenite konnten nicht erhalten werden.
2. Berylliumhydroxydgel nimmt arsenige Säure aus wässeriger Lösung auf. Die Aufnahmefähigkeit ist am grössten, wenn das Berylliumhydroxyd in statu nascendi auf die arsenige Säure einwirkt. Gesondert hergestelltes Berylliumhydroxyd nimmt nur wenig arsenige Säure auf.

[1]) Lockemann und Paucke, loc. cit.

3. Frisch gefälltes Berylliumhydroxyd in statu nascendi adsorbiert arsenige Säure bei Zimmertemperatur nach Massgabe der Adsorptionsgesetze (Freundlich, van Bemmelen, Biltz u. a.)
4. Frisch gefälltes Berylliumhydroxyd in statu nascendi nimmt bei Siedetemperatur arsenige Säure nach Massgabe des Henry-schen Gesetzes auf.

III. Ueber Berylliumphosphate.

Mit einem Anhang über Berylliumphosphit und -hypophosphit.

Die Untersuchungen über die Berylliumarseniate, die vor kurzem veröffentlicht wurden,[1]) führten durchweg zu Ergebnissen, wie sie sich nach der chemischen Natur des Berylliums gemäss seiner Stellung im periodischen System erwarten liessen. Ueber die Verbindungen des Berylliumhydroxyds mit den verschiedenen Phosphorsäuren liegen nun eine grössere Anzahl von Angaben vor, die zumeist aus älterer Zeit stammen und teilweise sich nicht recht mit den modernen Anschauungen zu decken vermögen, insofern als darin verschiedene Verbindungen als chemische Individuen beschrieben werden, die aber nach der Art ihres Entstehens nur als zufällig zustande gekommene Adsorptionsgebilde oder als feste Lösungen zu betrachten sind. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, die Bildungsverhältnisse der Verbindungen des Berylliumhydroxyds mit verschiedenen Phosphorsäuren erneut zu studieren.

A. Berylliumphosphate.

In der Literatur wird von Atterberg[2]) ein normales dreibasisches Berylliumorthophosphat $3BeO \cdot P_2O_5$ mit Wasser beschrieben, das er durch Wechselwirkung zwischen $BeSO_4$ und Na_2HPO_4 als amorphes, voluminöses Pulver erhielt. Scheffer[3]) erhielt durch Fällung einer wässerigen Lösung von $Be(NO_3)_2$ mit einer wässerigen Lösung von Na_2HPO_4 dagegen zweibasisches Berylliumorthophosphat $2BeO \cdot P_2O_5$, das seinerseits Atterberg (loc. cit.) durch Lösen von $Be(OH)_2$ in Phosphorsäure und Fällen dieser Lösung durch Alkohol erhielt. (Scheffer [loc. cit.] erhielt auf diesem Wege ein Gemenge von einbasischem und zweibasischem Berylliumorthophosphat.) Weitere Angaben stammen wieder von Scheffer (loc. cit.), der ein normales Berylliumpyrophosphat $Be_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$, durch Wechselwirkung zwischen wässerigen Lösungen von $Be(NO_3)_2$ und $Na_4P_2O_7$ als amorphes Pulver erhalten, beschreibt, ferner eine Verbindung von Berylliumnitrat mit Berylliumphosphat, die er durch Lösen von zweibasischem Berylliumorthophosphat in Salpetersäure und Einengen dieser Lösung als Kristalle

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. **75** (1912) S. 285.
[2]) Köngl. Svensk. Vetens. Acad. Handling. **12** (1873), Nr. 5, 1—38.
[3]) Annal. Chem. Pharm. **109** (1859), 144.

erhielt. Analyse fehlt. Ein Ammoniumberylliumorthophosphat führt Rössler[1]) an, zu dem er durch Fällen der wässerigen Lösung einer Berylliumverbindung mit einem grossen Ueberschuss von $(NH_4)_2HPO_4$, Auflösen des entstandenen Niederschlages in Salzsäure, Erwärmen der Lösung und langsamen Zusatz von Ammoniakflüssigkeit als dichtem, kristallinischem Niederschlag gelangte. Die Analysen ermöglichten jedoch keine einwandfreie Formulierung; auch M. Austin[2]) erhielt das von Rössler beschriebene Ammoniumberylliumorthophosphat niemals in der theoretischen Zusammensetzung. Das normale Ammoniumberylliumorthophosphat $(NH_4)_2O$, Na_2O, BeO, P_2O_5 7 H_2O erhielt Scheffer (l. c.) aus Berylliumnitrat, Ammoniumchlorid und Na_2HPO_4 als körnigen, kristallinischen Niederschlag. Ein Natriumberylliumpyrophosphat wird ohne weitere Charakterisierung von Persoz[3]) und von Atterberg (loc. cit.) erwähnt. Das in der Natur als Beryllonit vorkommende normale Natriumberylliumorthophosphat $NaBePO_4$ erhielt Wallroth[4]) und Ouvrard[5]) durch Auflösen von BeO in geschmolzenem NH_4NaHPO_4 oder $Na_4P_2O_7$; auf dem gleichen Wege gelangte Ouvrard (loc. cit.) zu der Verbindung aus BeO und Na_3PO_4 und Grandeau[6]) zum normalen Kaliumberylliumorthophosphat $KBePO_4$ aus $Be_2P_2O_7$ und K_2SO_4. Die zuletzt genannten, durch Schmelzfluss erhaltenen Verbindungen kamen für die vorliegende Untersuchung nicht in Betracht, die sich nur mit der Wechselwirkung zwischen Be''- und PO_4'''-Ionen in wässerigen Lösungen beschäftigte. Beim Studium der Schefferschen Veröffentlichungen konnte man schon voraussehen, dass eine Wiederholung seiner Versuche in den meisten Fällen zu anderen Ergebnissen führen werde, wie sie nach der schwach basischen Natur des Berylliumhydroxyds und der daraus sich ergebenden erheblichen hydrolytischen Spaltung der Berylliumsalze in wässeriger Lösung zu erwarten waren. Berücksichtigt man, dass Scheffer seine Untersuchungen zu einer Zeit anstellte, in der die Wertigkeit des Berylliums noch nicht entschieden und eine genaue Trennung der Phosphorsäure noch nicht bekannt war, wodurch die ohnehin heikle Bestimmung des Berylliums noch erschwert wurde, so wird die relative Unsicherheit der Angaben begreiflich.

Bei den Berylliumorthophosphaten ergaben sich die gleichen Verhältnisse wie bei den Berylliumarseniaten. Bei dem Zusammentreten von Be''- mit PO_4'''-Ionen entsteht Triberylliumorthophosphat, wenn man Diberylliumorthophosphat erwarten sollte, und statt des erwarteten Triberylliumphosphats bildet sich ein basisches Phosphat. Das noch nicht beschriebene Monoberylliumphosphat wurde aus berechneten Mengen Berylliumhydroxyd und Phosphorsäure durch Auflösen und Abdunsten dieser Lösung über konzentrierter Schwefelsäure

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **17** (1878), 148.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **22**, 207.
[3]) Annal. Chem. Pharm. **65** (1848), 174.
[4]) Bull. soc. chim. [2] **39** (1883), 318.
[5]) Compt. rend. **110** (1890), 1334.
[6]) Annal. Chim. Phys. 6, **8** (1886), 212.

erhalten. Das Diberylliumphosphat konnte in analysenreiner Form nicht erhalten werden. Die hergestellten Alkaliberylliumorthophosphate, zu denen wir auf verschiedene Weise gelangten, sind wohl durchwegs nicht als chemische Individuen, sondern nur als feste Lösungen oder als Adsorptionsgebilde zu betrachten, die durch weitgehende Hydrolyse der theoretisch annehmbaren normalen Alkaliberylliumdoppelsalze entstanden sind. Je nach den Versuchsbedingungen entstanden mehr oder weniger basische Gebilde. Aus den zahlreichen Versuchen, die auf verschiedene Weise angestellt wurden, lässt sich schliessen, dass die in der chemischen Literatur angeführten Alkaliberylliumorthophosphate, die durch Fällung aus wässeriger Lösung erhalten wurden, als chemische Individuen nicht mehr anzusprechen sind.

Im Gegensatz zu den Orthophosphaten erhielten wir unter später näher beschriebenen Versuchsbedingungen ein normales Berylliumpyrophosphat. Auch konnte die Existenz des in der Literatur bereits erwähnten normalen Natriumberylliumpyrophosphates sowie des ähnlich zusammengesetzten normalen Kalium- und Ammoniumberylliumphosphates bestätigt werden.

Das bis jetzt noch nicht beschriebene Berylliummetaphosphat konnte auf zweierlei Weise erhalten werden, einmal als normales Salz durch Schmelzen von Berylliumoxyd mit überschüssiger Metaphosphorsäure, das andere Mal als schwach basisches Salz durch Lösen von Berylliumhydroxyd in überschüssiger Phosphorsäure, Eindampfen dieser Lösung bis zu erheblicher Konzentration und Erhitzen der eingedampften Lösung längere Zeit auf höhere Temperatur (zirka 300 bis 320°). Weitere Angaben unten.

Das Monoberylliumphosphat kristallisiert in farblosen, blätterigen Kristallen; das Berylliummetaphosphat wurde in kleinen Körnern erhalten. Die anderen Verbindungen stellen weisse, amorphe Körper dar.

Zur Darstellung der einzelnen Verbindungen ist noch zu bemerken, soweit nicht andere Darstellungsweisen angegeben werden, dass die berechneten Mengen der Komponenten in ziemlich konzentrierter Lösung aufeinander wirkten; die entstandenen Niederschläge wurden abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, dass die Phosphorsäure vom Beryllium nach dem Fällungsverfahren von Woy,[1]) wie es auch in Treadwells kurzem Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Band, 328, beschrieben ist, getrennt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen wurde. Das Beryllium wurde nach der Trennung von der Phosphorsäure als BeO zur Wägung gebracht. In dem restierenden Filtrat, das keine Phosphorsäure und kein Beryllium mehr enthielt, wurde nach Abrauchen der Ammoniumsalze des K bzw. Na nach dem gewöhnlichen Verfahren bestimmt. Der Ammoniakgehalt der Ammoniumberylliumdoppelphosphate wurde durch Destillation ermittelt. Das Berylliummetaphosphat wurde zur Analyse im Reagenzglas mit Kaliumnatriumkarbonat geschmolzen, das Glas mit der Schmelze gepulvert

[1]) Chem. Zeitg. 21, 442. 469.

und wie oben weiter verfahren. Die Pyrophosphate wurden wiederholt mit rauchender Salpetersäure eingedampft und der Rückstand nach obiger Methode weiterbehandelt.

1. Monoberylliumorthophosphat.
$BeH_4(PO_4)_2$.

4,31 g reines Berylliumhydroxyd wurden in 78,4 g Phosphorsäure (d 1,154 = 19,6 g H_3PO_4 100%ig) gelöst und die klare Lösung über Schwefelsäure eingedunstet. Es ergaben sich farblose, sehr hygroskopische Kristallblätter, die auf einem Tonteller im Exsikkator getrocknet wurden.

Zur Analyse wurden 0,2478 g Substanz angewandt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0312 g BeO = 12,56%
0,1731 g P_2O_5 = 69,85%

1 BeO, 1 P_2O_5, 2 H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:	
1 BeO	25,1	12,36%	12,56%	
1 P_2O_5	142,0	69,97%	69,85%	
2 H_2O	36,03	17,67%	17,59%	(Differenz)
$BeH_4(PO_4)_2$	203,13	100,00%	100,00%.	

2. Diberylliumorthophosphat.

Scheffer (loc. cit.) erhielt durch Fällen einer Berylliumsalzlösung mit gewöhnlichem Dinatriumphosphat einen amorphen, weissen Niederschlag, dessen Zusammensetzung er mit der Formel $BeHPO_4 \cdot 6\,H_2O$ angab. Aus den oben angegebenen Gründen erscheint dieses Versuchsergebnis als unwahrscheinlich. Atterberg (loc. cit.) erhielt auch auf dem gleichen Wege Triberylliumphosphat; das gleiche Ergebnis wie Atterberg hatte auch ich. Um zum Diberylliumorthophosphat zu gelangen, löste Atterberg[1]) Berylliumhydroxyd in Phosphorsäure und fällte diese Lösung mit Alkohol, wobei er eine halbflüssige, allmählich fest und körnig werdende Masse erhielt; die ausgeführten Analysen führten zur Formel $BeHPO_4 \cdot 3H_2O$. Scheffer (loc. cit.), der schon früher die gleiche Methode zur Darstellung des Diberylliumphosphates anwandte, erhielt hierbei eine gummöse Masse, die er als Gemisch von Mono- und Diberylliumorthophosphat bezeichnete. Ich stellte ebenfalls Versuche an, durch Fällen einer Lösung von Berylliumhydroxyd in Phosphorsäure zum Diberylliumorthophosphat zu gelangen; es war aber nicht möglich, die gefällte Masse von anhaftender Phosphorsäure zu befreien und so ein analysenreines Produkt zu erhalten. Die Analysenergebnisse nähern sich den Verhältnissen, wie sie die Formel $BeHPO_4 \cdot 3\,H_2O$ erfordert. Die Analysen

[1]) Öfversigt of Kongl. Vetensk. Akadem. Förhandling. 1875. Stockholm.

Atterbergs lassen ebenfalls keine bessere Uebereinstimmung erkennen. Im Mittel verschiedener Analysen erhielt ich folgendes Resultat:

$BeHPO_4 \cdot 3\,H_2O$.

	Berechnet:		Gefunden:	
2 BeO	50,2	15,77 %	15,02 %	
1 P_2O_5	142,0	44,61 %	45,31 %	
7 H_2O	126,12	39,62 %	39,67 %	(Differenz)
$2(BeHPO_4 \cdot 3\,H_2O)$	318,32	100,00 %	100,00 %	

Dieses Ergebnis berechtigt noch nicht zur Annahme, dass die erhaltene körnige Masse aus Diberylliumorthophosphat besteht, wenn auch die Vermutung nahe liegt, dass mechanisch anhaftende Phosphorsäure die von dem theoretischen Wert für Diberylliumorthophosphat abweichenden Analysenergebnisse bedingt.

3. Triberylliumorthophosphat.

$Be_3P_2O_8 \cdot 6\,H_2O$.

Wie schon oben erwähnt, erhielt Scheffer durch Wechselwirkung zwischen Berylliumsalzlösung und Dinatriumphosphat Diberylliumphosphat $BeHPO_4 \cdot 3\,H_2O$, während Atterberg bei der gleichen Reaktion Triberylliumphosphat $Be_3P_2O_8 \cdot 6\,H_2O$ bekam, was durch Hydrolyse zu erklären ist. Wir konnten die Angaben von Atterberg bestätigen.

Eine Lösung von 14,24 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ wurde mit Essigsäure bis zur amphoteren Reaktion versetzt und diese Lösung mit einer solchen von 7,1 g $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ gefällt. Der abgeschiedene, lockere Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet.

Zur Analyse wurden 0,4136 g Substanz angewandt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0975 g BeO = 23,56 %
0,1808 g P_2O_5 = 43,71 %

3 BeO, P_2O_5, 6 H_2O = $B_3P_2O_8$, 6 H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:	
3 BeO	75,30	23,14 %	23,56 %	
1 P_2O_5	142,00	43,64 %	43,71 %	
6 H_2O	108,12	33,22 %	32,73 %	(Differenz)
$Be_3P_2O_8$, 6 H_2O	325,42	100,00 %	100,00 %	

4. Basisches Triberylliumorthophosphat.

2 ($Be_3P_2O_8$), BeO, 13 H_2O.

Nach dem Formelbild

$$2\,Na_3PO_4 + 3\,BeSO_4 = Be_3P_2O_8 + 3\,Na_2SO_4$$

entsteht nicht Triberylliumphosphat, sondern infolge Hydrolyse ein basisches Phosphat, in dem auf ein Molekül normales Salz ein halbes Molekül BeO trifft.

7,12 g Na_2HPO_4, 12 H_2O + 0,8 g NaOH wurden in Wasser zu 3,283 g Na_3PO_4 gelöst und zu dieser Lösung eine solche von 5,32 g $BeSO_4$, 4 H_2O gegeben. Der entstandene weisse, voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet.

Zur Analyse wurden 0,3784 g Substanz angewandt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0970 g BeO = 25,63%
0,1551 g P_2O_5 = 40,98%

7 BeO, 2 P_2O_5, 13 H_2O = 2($Be_3P_2O_8$)·BeO·13 H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:	
7 BeO	175,70	25,33%	25,63%	
2 P_2O_5	284,00	40,94%	40,98%	
13 H_2O	234,00	33,73%	33,39%	(Differenz)
2($Be_3P_2O_8$), BeO, 13 H_2O	693,70	100,00%	100,00%	

5. Kaliumberylliumorthophosphat.

Die den Kaliumberylliumarseniaten entsprechenden Doppelphosphate konnten nicht beobachtet werden. Es entstehen zwar auch bei der Wechselwirkung zwischen Kaliumphosphat und Berylliumsulfat lockere, weisse Niederschläge, die Alkali enthielten; je nach den Versuchsbedingungen aber war das Verhältnis der Basen zur Säure so verschieden, dass die erhaltenen Körper nur als zufällige Gebilde oder als feste Lösungen, nicht aber als chemische Individuen zu betrachten sind. So wurde z. B. bei der Einwirkung von einem Molekül K_3PO_4 auf ein Molekül $BeSO_4 \cdot 4\ H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur ein Körper erhalten, dessen Analyse folgendes Resultat ergab:

Zur Analyse wurden 0,6437 g Substanz angewandt; gefunden wurde:

0,1580 g K_2SO_4 = 0,0854 g K_2O = 13,26%
0,2546 g P_2O_5 = 39,56%
0,1312 g BeO = 20,37%

1 K_2O, 2 P_2O_5, 6 BeO, 11 H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:	
1 K_2O	94,00	12,94%	13,26%	
2 P_2O_5	284,00	39,10%	39,56%	
6 BeO	150,60	20,72%	20,37%	
11 H_2O	198,00	27,24%	26,81%	(Differenz)
	726,60	100,00%	100,00%	

6. Natriumberylliumorthophosphat.

Die Reaktion zwischen Berylliumsalzlösung und molekularen Mengen von Di- und Trinatriumphosphat ist oben näher beschrieben. Bringt man aber zu Trinatriumphosphat weniger als die berechnete Menge Berylliumsalz, so erhält man auch in diesem Falle alkalihaltige, hoch-

molekulare Niederschläge, die aber in ihrer Zusammensetzung so variierten, dass das von den analogen Kalisalzen oben Gesagte gilt. Die Analyse eines solchen Körpers, den wir aus überschüssigem Trinatriumphosphat und Berylliumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur erhielten, sei mitgeteilt:

Zur Analyse wurden 0,5462 g Substanz angewandt. Das Resultat war folgendes:

0,0765 g Na_2SO_4 = 0,0334 g Na_2O = 6,11 %
0,2195 g P_2O_5 = 40,19 %
0,1316 g BeO = 24,08 %

1 Na_2O, 3 P_2O_5, 10 BeO, 17 H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:	
1 Na_2O	62,0	5,93 %	6,11 %	
3 P_2O_5	426,0	40,08 %	40,19 %	
10 BeO	251,0	24,02 %	24,08 %	
17 H_2O	306,0	29,97 %	29,62 %	(Differenz)
	1045,0	100,00 %	100,00 %	

7. Ammoniumberylliumorthophosphat.

Der beim Zusammentreten von Be''-, NH_4'- und PO_4'''-Ionen entstehende Niederschlag wurde zuerst von Rössler (loc. cit.) als grobkristallinisches Ammoniumberylliumorthophosphat beschrieben. Da seine Analysen nicht auf das normale Salz stimmten, unterliess er die Formulierung des erhaltenen Körpers. M. Austin (loc. cit.) versuchte in neuerer Zeit, das Ammoniumberylliumorthophosphat zur gewichtsanalytischen Berylliumbestimmung heranzuziehen. Die beschriebenen Versuche zeigen, dass das Ammoniumberylliumorthophosphat nicht in der theoretischen Zusammensetzung zu erhalten ist. Nähere Angaben über die molekularen Verhältnisse der einzelnen Komponenten in den erhaltenen Niederschlägen wurden von beiden Autoren nicht gemacht. Die Versuche Rösslers (siehe oben) wurden wiederholt und neue Versuche angestellt mit Ammoniumphosphat, das in molekularem Verhältnis und im Ueberschuss angewendet wurde; die Fällungstemperatur und andere Bedingungen wurden variiert, aber niemals konnte normales Ammoniumberylliumorthophosphat erhalten werden. Die Körper, die wir bekamen, waren amorph und kamen sich zwar in ihrer Zusammensetzung ziemlich nahe, waren aber alle erheblich basisch.

Nach der Rösslerschen Methode wurde ein Niederschlag von folgender Zusammensetzung erhalten:

Zur Analyse wurden 0,3064 g Substanz angewandt. Gefunden wurde:

0,0784 g BeO = 25,59 %
0,1461 g P_2O_5 = 47,66 %.

Zur Ammoniakbestimmung wurden 0,4165 g Substanz abgewogen.

Vorgelegt wurden 40,380 ccm $^n/_{10}$ HCl
Gebraucht wurden 13,755 ccm $^n/_{10}$ KOH

Gebunden waren 26,625 ccm $^n/_{10}$ HCl

26,625 ccm $^n/_{10}$ HCl = 0,0453 g NH_3 = 0,0759 g
$(NH_4)_2O$ = 18,49%.

$2\,(NH_4)_2O$, $2\,P_2O_5$, 6 BeO, $3\,H_2O$.

		Berechnet:	Gefunden:	
$2\,(NH_4)_2O$	108,0	18,10%	18,49%	
$2\,P_2O_5$	284,0	47,60%	47,66%	
6 BeO	150,6	25,25%	25,59%	
$3\,H_2O$	54,0	9,05%	8,26%	(Differenz)
	596,6	100,00%	100,00%.	

Die Körper, die bei anderer Versuchsanordnung entstanden, waren zumeist mehr basisch und als Grenzfall erhielten wir bei der Fällung mit Triammoniumphosphat in der Wärme folgendes Gebilde:

$2\,(NH_4)_2O$, $2\,P_2O_5$, 7 BeO, $6\,H_2O$.

Zur Analyse wurden 0,2974 g Substanz angewandt. Das Resultat war folgendes:

0,1258 g P_2O_5 = 42,29%
0,0770 g BeO = 25,89%.

Zur Ammoniakbestimmung wurden 0,5246 g abgewogen.

Vorgelegt wurden 40,38 ccm $^n/_{10}$ HCl
Gebraucht wurden 8,32 ccm $^n/_{10}$ KOH

Gebunden waren 32,06 ccm $^n/_{10}$ HCl.

32,06 ccm $^n/_{10}$ HCl = 0,0545 g NH_3 = 0,0833 g
$(NH_4)_2O$ = 15,88%.

		Berechnet:	Gefunden:	
$2\,(NH_4)_2O$	108,0	15,99%	15,88%	
$2\,P_2O_5$	284,0	42,00%	42,29%	
7 BeO	175,7	26,02%	25,89%	
$6\,H_2O$	108,0	15,99%	15,94%	(Differenz)
	675,7	100,00%	100,00%.	

8. Ammoniumnatriumberylliumorthophosphat.

Scheffer (loc. cit.) erhielt beim Versetzen einer Berylliumsalzlösung mit Ammoniumchlorid und darauf mit Dinatriumphosphat einen weissen, körnigen, kristallinischen Niederschlag, den er als normales Ammoniumnatriumberylliumphosphat beschreibt. Atterberg (loc. cit.) konnte diese Angaben nicht bestätigen. Bei der Wiederholung der Schefferschen Versuche und bei der Fällung von Berylliumsalzlösung mit wechselnden Mengen Phosphorsalz (NH_4NaHPO_4) erhielten wir nie ein normales Salz, sondern immer stark basische, hochmolekulare Gemenge oder feste Lösungen. Von den Analysen-

resultaten sei nur eins mitgeteilt, das einen ungefähren Mittelwert angab.

Darstellung: 1 Molekül $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ (4,43 g) und mehr als 2 Moleküle NH_4Cl (3 g) wurden in wenig Wasser gelöst und mit Dinatriumphosphatlösung gefällt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der weisse, amorphe Niederschlag wurde abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Die Analyse, für die 0,4182 g angewandt wurden, ergab folgendes Resultat:

0,0793 g BeO = 18,97 %
0,1825 g P_2O_5 = 43,63 %
0,1610 g Na_2SO_4 = 0,0266 g Na_2O = 6,37 %.

Für die Ammoniakbestimmung wurden 0,5218 g Substanz abgewogen.

Vorgelegt wurden 40,38 ccm $^n/_{10}$ HCl
Gebraucht wurden 19,733 ccm $^n/_{10}$ KOH

Gebunden waren 20,647 ccm $^n/_{10}$ HCl.

20,647 ccm $^n/_{10}$ HCl = 0,0351 g NH_3 = 6,37 %.

15 BeO, 6 P_2O_5, 4 $(NH_4)_2O$, 2 Na_2O, 18 H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:
15 BeO	376,5	19,24 %	18,97 %
6 P_2O_5	852,0	43,54 %	43,63 %
8 NH_3	136,0	6,95 %	6,74 %
2 Na_2O	124,0	6,35 %	6,37 %
26 H_2O	468,0	23,92 %	24,29 % (Differenz)
	1956,5	100,00 %	100,00 %

9. Berylliumpyrophosphat.

$Be_2P_2O_7 \cdot 9\,H_2O$.

Die Existenz des normalen Berylliumpyrophosphates konnte bestätigt werden. Bei der Darstellung muss man unter ähnlichen Bedingungen arbeiten, wie bei der Darstellung des normalen Aluminiumpyrophosphates. Das Aluminiumpyrophosphat erhält man beim Versetzen einer Aluminiumchloridlösung mit einer Lösung von Natriumpyrophosphat bis die über dem sich bildenden Niederschlag stehende Flüssigkeit neutrale Reaktion annimmt. Nach dieser Methode gestaltet sich die Fällung gleichzeitig quantitativ.

Genau so wurde bei der Darstellung des Berylliumpyrophosphates gearbeitet. Eine Lösung von 26,06 g Berylliumchlorid wurde mit Natriumpyrophosphatlösung versetzt. Die erste Fällung von Berylliumphosphat trat auf nach Anwendung von etwa 40 g $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ und war beendet nach Zusatz von etwa 55 g. Das entstandene Berylliumpyrophosphat wurde sofort abgenutscht, bis zum Verschwinden der Cl'-Reaktion mit Wasser ausgewaschen und auf einem Tonteller

an der Luft getrocknet. Der entstandene Niederschlag war weiss und amorph.

Arbeitet man nicht unter den angegebenen Vorsichtsmassregeln, so erhält man stets, wie verschiedene Versuche ergaben, basische Salze. Scheffer erhielt normales Berylliumpyrophosphat durch Wechselwirkung zwischen Berylliumsalz- und Natriumpyrophosphatlösung, gibt aber nicht an, in welchen Verhältnissen die beiden Komponenten aufeinander wirkten.

Die Analyse unseres Salzes, zu der 0,3816 g abgewogen wurden, ergab folgendes Resultat:

$$0{,}0552\text{ g } BeO = 14{,}48\,\%$$
$$0{,}1518\text{ g } P_2O_5 = 39{,}81\,\%$$

$$2\,BeO,\ 1\,P_2O_5,\ 9\,H_2O = Be_2P_2O_7 \cdot 9\,H_2O.$$

		Berechnet:		Gefunden:	
	2 BeO	50,20	14,17 %	14,40 %	
	1 P_2O_5	142,08	40,10 %	39,81 %	
	9 H_2O	162,00	45,73 %	45,70 %	(Differenz)
$Be_2P_2O_7$, 9 H_2O		354,28	100,00 %	100,00 %	

10. Natriumberylliumpyrophosphat.

$$Be_2P_2O_7 \cdot 2\,Na_4P_2O_7 \cdot 5\,H_2O.$$

Persoz (loc. cit.) erwähnt diese Verbindung ganz kurz ohne Angabe von Analysenresultaten. Atterberg (loc. cit.) konstatierte bei der Wiederholung Scheffers über das normale Berylliumpyrophosphat die Möglichkeit der Existenz eines Berylliumnatriumpyrophosphates, ohne weiter darauf einzugehen. Wie schon weiter oben bemerkt, konnte die Existenz dieser Verbindung von uns bestätigt werden. Zur Darstellung des Natriumberylliumpyrophosphates war es zunächst notwendig, festzustellen, wie viele Moleküle Natriumpyrophosphat zur vollständigen Fällung und Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages, berechnet für ein Molekül Berylliumsalz, nötig sind. Der Versuch wurde folgendermassen angestellt. Es wurde eine bestimmte Menge $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ abgewogen und direkt mit einer Lösung von Natriumpyrophosphat von bekanntem Gehalt bis zur Wiederauflösung des zuerst entstandenen Niederschlages versetzt. Die wiederholt angestellten Versuche ergaben, dass auf ein Molekül Berylliumsalz drei Moleküle $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ nötig sind. Zur Darstellung ging man nun von dem bereits erhaltenen normalen Berylliumpyrophosphat aus, und zwar in der Weise, dass auf ein Molekül $Be_2P_2O_7 \cdot 9\,H_2O$ noch 2 Moleküle $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ kamen. In der Lösung der berechneten Menge Natriumpyrophosphat wurde das Berylliumpyrophosphat in geringem Ueberschuss suspendiert und die Suspension vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat bald Lösung ein. Von den wenigen zurückgebliebenen Flocken wurde abfiltriert und das klare Filtrat zum Teil bei gelinder Temperatur eingedampft, zum Teil mit Alkohol gefällt. Beim Fällen mit Alkohol entstand ein zäher Niederschlag, der auf Glasplatten gestrichen und im

Dampftrockenschrank getrocknet wurde. Beim Eindampfen bildeten sich glasige Krusten. Die auf beide Arten erhaltenen Produkte waren sehr hygroskopisch, in Wasser löslich und ergaben auch die gleichen Analysenresultate, die im Anschluss hieran genannt sein mögen.

Zur Analyse wurden 0,4234 g Substanz angewandt. Das Ergebnis war folgendes:

$$0{,}2947\ g\ Na_2SO_4 = 0{,}1287\ g\ Na_2O = 30{,}396\,\%$$
$$0{,}2220\ g\ P_2O_5 = 52{,}45\,\%$$
$$0{,}0269\ g\ BeO = 6{,}34\,\%$$

$$2\,BeO,\ 3\,P_2O_5,\ 4\,Na_2O,\ 5\,H_2O = Be_2P_2O_7 \cdot 2\,Na_4P_2O_7 \cdot 5\,H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden:	
2 BeO	50,2	6,166 %	6,34 %	
4 Na_2O	248,0	30,460 %	30,396 %	
3 P_2O_5	426,0	52,32 %	52,45 %	
5 H_2O	90,0	11,054 %	10,814 %	(Differenz)
$Be_2P_2O_7$ $2Na_4P_2O_7$ $5H_2O$	814,2	100,00 %	100,00 %.	

In seinem chemischen Verhalten hat das so erhaltene Natriumberylliumpyrophosphat grosse Aehnlichkeit mit den analogen Verbindungen des dreiwertigen Eisens und des Aluminiums, bei denen ebenfalls auf ein Molekül normales Pyrophosphat zwei Moleküle $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ treffen. In der wässerigen Lösung der vorliegenden Verbindung konnte man das Be"-Ion nicht direkt nachweisen. Auf Zusatz von Ammoniak, Ammoniumsulfid und Natriumkarbonat erhielt man keinen Niederschlag von Berylliumhydroxyd bezw. -Karbonat, sondern erst nach dem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure traten diese Reaktionen wieder ein.

Auch hier mussten die Versuchsbedingungen genau innegehalten werden, da man sonst auch stets basische Produkte von wechselnder Zusammensetzung erhielt.

Kalium- und Ammoniumpyrophosphat wirken in ähnlicher Weise auf Berylliumsalzlösungen ein wie das Natriumsalz; die entstehenden Doppelsalze enthalten in diesem Falle aber mehr Alkali als das Natriumberylliumpyrophosphat. Die Verbindungen wurden nicht näher untersucht.

11. Berylliummetaphosphat.

Das noch nicht beschriebene Berylliummetaphosphat kann als normales Salz erhalten werden durch Schmelzen von BeO mit überschüssiger Metaphosphorsäure unter Zugabe von etwas Silberphosphat, um den Schmelzpunkt der Metaphosphorsäure herabzusetzen, und Auslaugen der Schmelze mit wenig Wasser. Das in Wasser und Säuren, selbst konzentrierten Säuren, unlösliche Berylliummetaphosphat blieb in Form von farblosen, durchsichtigen, kristallinischen Körnern zurück.

Die Analyse, für die 0,4328 g angewandt wurden, ergab folgendes Resultat:

0,0661 g BeO = 15,26 %
0,3657 g P_2O_5 = 84,48 %.

1 BeO, 1 P_2O_5 = $Be(PO_3)_2$

		Berechnet:	Gefunden:
1 BeO	25,1	15,03 %	15,26 %
1 P_2O_5	142,0	84,97 %	84,48 %
$Be(PO_3)_2$	167,1	100,00 %	99,74 %.

Auf nassem Wege konnte das normale Berylliummetaphosphat nicht erhalten werden; es wurden auch in diesem Falle basische Produkte beobachtet, z. B. $Be(PO_3)_2 \frac{1}{2}$ BeO, das bei der Anwendung folgender Methode entstand:

Berylliumhydroxyd wurde in überschüssiger Phosphorsäure gelöst, die Lösung bis zur erheblichen Konzentration eingedampft und schliesslich längere Zeit auf Temperaturen zwischen 300—320° erhitzt. Das abgeschiedene weisse Pulver ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

Analysiert wurden 0,2878 g, gefunden wurde:

0,0605 g BeO = 21,01 %
0,2282 g P_2O_5 = 79,31 %

3 BeO, 2 P_2O_5 = $Be(PO_3)_2 \frac{1}{2}$ BeO.

		Berechnet:	Gefunden:
3 BeO	75,3	20,96 %	21,01 %
2 P_2O_5	284,0	79,04 %	79,31 %
$Be(PO_3)_2, \frac{1}{2}$ BeO	359,3	100,00 %	100,32 %.

B. Verbindungen des Berylliumhydroxyds mit phosphoriger und unterphosphoriger Säure.

12. Berylliumphosphit.

$4\,(BeHPO_3) \cdot BeO \cdot 7\,H_2O$.

H. Rose[1]) erhielt aus Berylliumchloridlösung und Ammoniumphosphit einen weissen Niederschlag, den er als Berylliumphosphit beschreibt, das beim Erhitzen unter Feuererscheinung phosphorfreien Wasserstoff liefert. Analysenresultate führt Rose nicht an. Zur näheren Identifizierung der auf diesem Wege erhältlichen Verbindung wurden 4,1 g H_3PO_3 (aus Phosphortrichlorid und Wasser) mit Ammoniakflüssigkeit neutralisiert und zu der erhaltenen Ammonium-

[1]) Poggend. Annal. 9 (1827), 39.

phosphitlösung 8 g Berylliumsulfat, gelöst in Wasser, gegeben. Der sofort entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Zur Analyse wurde das weisse, amorphe Pulver mit Kaliumchlorat und konzentrierter Salzsäure oxydiert, die überschüssige Salzsäure durch wiederholtes Eindampfen mit rauchender Salpetersäure zerstört und im Rückstand nach der oben beschriebenen Methode Beryllium und Phosphorsäure bestimmt.

Die Analyse ergab ein schwach basisches Berylliumphosphit.

Zur Analyse wurden 0,4138 g angewandt; das Ergebnis war folgendes:

0,1036 g BeO = 25,04%
0,1792 g P_2O_5 = 43,31%

$$5\,BeO,\ 2\,P_2O_3,\ 9\,H_2O = 4\,(BeHPO_3)\cdot BeO\cdot 7\,H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden:
5 BeO	125,5	24,73%	25,04%
$2\,P_2O_3$	220,0	43,34%	43,31%
$9\,H_2O$	162,0	31,93%	31,65% (Differenz)
	507,5	100,00%	100,00%.

Das Berylliumphosphit hinterlässt beim Erhitzen unter Einwirkung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff ein Berylliumpyrophosphat.

13. Berylliumhypophosphit.

Rose[1]) beschreibt ferner ohne Angabe von Analysen ein Berylliumhypophosphit, das er durch Sättigen einer wässerigen Lösung von unterphosphoriger Säure mit Berylliumhydroxyd als dicke, schleimige Masse erhielt. Wir erhielten durch Wechselwirkung von einem Molekül Bariumhypophosphit (14,77 g) und 1 Molekül $BeSO_4\cdot 4H_2O$ (8,86 g) in wässeriger Lösung, Abfiltrieren des gebildeten Bariumsulfates und Eindunsten des Filtrates über konzentrierter Schwefelsäure einen glasigen Rückstand, der zur Analyse wie das Phosphit verwendet wurde. Die Analysenergebnisse stimmten zwar nicht in befriedigender Weise überein, woran die umständliche und schwierige Methode die Schuld trug, ergaben aber doch im Mittel Werte, die normales Berylliumhypophosphit $BeH_4P_2O_4$ erfordert:

		Berechnet:	Gefunden:
1 Be	9,1	6,54%	6,76%
2 P	62,0	44,57%	44,06%
1 O	64,0	46,02%	
4 H	4,0	2,87%	
$BeH_4P_2O_4$	139,1	100,00%	

[1]) Poggend. Annal. 12 (1828), 86.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Bei der Wechselwirkung zwischen Berylliumsalzlösungen und löslichen Orthophosphaten liessen sich nur folgende chemische Individuen feststellen: Monoberylliumorthophosphat; Diberylliumorthophosphat; Triberylliumorthophosphat; basisches Triberylliumorthophosphat. Die in der Literatur aufgenommenen Berylliumalkaliorthophosphate, soweit sie durch Fällung aus wässeriger Lösung entstanden sein sollen, konnten als chemische Verbindungen nicht erhalten werden. Es entstanden alkalihaltige, hochmolekulare, starkbasische Körper, die als zufällig zustande gekommene Adsorptionsgebilde oder als feste Lösungen zu betrachten sind.
2. Zu dem normalen Berylliumpyrophosphat und dem normalen Natrium-, Kalium- und Ammoniumberylliumpyrophosphat konnte man unter bestimmten Versuchsbedingungen gelangen.
3. Es konnte die Existenz eines normalen und eines basischen Berylliummetaphosphates festgestellt werden.
4. Das Berylliumphosphit konnte als schwach basisches und das Berylliumhypophosphit als normales Salz erhalten werden.

Schluss.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

Die einfachen Berylliumarseniate (Mono-, Di-, Tri- und basisches Triberylliumphosphat), die bis jetzt noch nicht beschrieben wurden, konnten als definierte chemische Verbindungen erhalten werden, während von Alkaliberylliumdoppelarseniaten nur das Ammoniumberylliumarseniat als Verbindung von chemischer Individualität existiert. Die dem Ammoniumberylliumarseniat analog zusammengesetzten Alkaliberylliumarseniate (Kalium- und Natriumberylliumarseniat) konnten nicht als normale Salze erhalten werden, da sie sehr schnell und weitgehend unter Bildung von hochmolekularen festen Lösungen oder Adsorptionsgebilden hydrolysiert werden.

Definierte Berylliumarsenite konnten auf nassem Wege den Voraussetzungen entsprechend nicht erhalten werden. Berylliumhydroxyd nimmt infolge seiner Oberflächenenergie aus Lösungen von arseniger Säure dieselbe auf. Diese Aufnahme ist am grössten, wenn das Berylliumhydroxyd in statu nascendi auf die arsenige Säure einwirkt. Gesondert hergestelltes nimmt nur wenig arsenige Säure auf, da es durch das sogenannte »Altern« bedeutend an Oberflächenenergie verliert. Die Aufnahme der arsenigen Säure durch frisch gefälltes Berylliumhydroxyd erfolgt bei Zimmertemperatur nach Massgabe der Adsorptionsgesetze:

$$\frac{C\omega}{C\lambda^{\frac{2}{3}}} = k = 1{,}6922 \text{ bzw. } \frac{x}{m} = k \cdot C^{\frac{2}{3}} = 1{,}6922$$

$$\frac{C\omega}{C\lambda^{\frac{2}{5}}} = k = 8{,}0691 \text{ bzw. } \frac{x}{m} = k \cdot C^{\frac{2}{5}} = 8{,}0691$$

bei Siedetemperatur nach dem Henryschen Gesetz.

$$\frac{C\omega}{C\lambda} = k = 0{,}05417 \text{ bzw. } \frac{x}{m} = k \cdot C = 0{,}05417.$$

Bei den Berylliumorthophosphaten liegen die Verhältnisse etwas anders wie bei den Arseniaten, insofern, als nur ein Teil der Orthophosphorsäureverbindungen als chemische Individuen aufzufassen ist. Nur das Mono-, Di-, Tri- und basische Triberylliumorthophosphat sind als charakterisierte Verbindungen anzusehen. Alle Alkalidoppelverbindungen aber sind als zufällig zustande gekommene feste Lösungen oder als Adsorptionsgebilde anzusehen und sind, soweit sie als definierte chemische Verbindungen in die chemische Literatur übergegangen sind, zu streichen.

Zum normalen Berylliumpyrophosphat und dem normalen Natrium-, Kalium- und Ammoniumberylliumpyrophosphat konnte man unter bestimmten Versuchsbedingungen gelangen.

Das Berylliummetaphosphat konnte als normales und als basisches Salz erhalten werden.

Das Berylliumphosphit konnte als schwach basisches und das Berylliumhypophosphit als normales Salz hergestellt werden.

Lebenslauf.

Ich, Bruno Müller, wurde am 19. Juli 1886 zu Kyritz geboren. Meinen ersten Unterricht empfing ich in der Volksschule meiner Heimatstadt, nebenher wurde ich für das Gymnasium vorbereitet. Im Frühjahr 1897 kam ich auf das Gymnasium zu Neu-Ruppin, 1902 siedelte ich nach Wittstock über, wo ich am 8. September 1904 die Reifeprüfung bestand. Am 1. Oktober 1904 trat ich sodann als Lehrling in die Apotheke zu Grabow (Mecklenburg) ein. Im September 1906 bestand ich in Rostock die pharmazeutische Vorprüfung und war dann ein Jahr in der Apotheke meines Vaters tätig. Am 1. Oktober 1907 trat ich in Erlangen beim 19. Inf.-Reg. ein und begann gleichzeitig das pharmazeutische Studium. Mit dem Wintersemester 1908/09 bezog ich die Universität München. Dort bestand ich zu Anfang des Sommersemesters 1910 die pharmazeutische Staatsprüfung. Ich entschloss mich sodann, weiter zu studieren und bestand im Wintersemester 1910/11 das anorganische, im Sommersemester 1911 das organische Verbandsexamen und im März 1912 die nahrungsmittelchemische Hauptprüfung. Seit dem Sommersemester 1911 war ich Hilfsassistent und seit 1. Mai 1912 Assistent am K. Pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie. In der zuletzt erwähnten Stellung befinde ich mich zurzeit noch.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 5
I. Ueber Berylliumarseniate 12
1. Monoberylliumarseniat 13
2. Diberylliumarseniat 14
3 Triberylliumarseniat 14
4. Basisches Triberylliumarseniat 15
5. Kaliumberylliumarseniat 15
6. Natriumberylliumarseniat 17
7. Ammoniumberylliumarseniat 18
II. Verbindungen der arsenigen Säure mit Beryllium 20
III. Ueber Berylliumphosphate (mit einem Anhang über Berylliumphosphit und -hypophosphit) 34
A. Berylliumphosphate 34
1. Monoberylliumorthophosphat 37
2. Diberylliumorthophosphat 37
3. Triberylliumorthophosphat 38
4. Basisches Triberylliumorthophosphat 38
5. Kaliumberylliumorthophosphat 39
6. Natriumberylliumorthophosphat 39
7. Ammoniumberylliumorthophosphat 40
8. Ammoniumnatriumberylliumorthophosphat 41
9. Berylliumpyrophosphat 42
10. Natriumberylliumpyrophosphat 43
11. Berylliummetaphosphat 44
B. Verbindungen des Berylliumhydroxyds mit phosphoriger und unterphosphoriger Säure 45
12. Berylliumphosphit 45
13. Berylliumhypophosphit 46
Schluss 47